

*Cop. 2* SEP 10 1931  
5. FOLGE, 1931, BAND 10, HEFT 7

QC  
Ab13

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1790 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 402. Band

## Kuratorium:

F. Paschen      M. Planck      R. Pohl  
A. Sommerfeld    M. Wien

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9, 10 u. 11 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 18. August 1931.

# Inhalt

	Seite
Heinz Kiessig-München, Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. (Mit 15 Figuren)	769
L. Hamburger-Im Haag, Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten. II. Funktionelle Beziehungen zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke (refraktäre Metallsublimat bzw. niedrige Temperatur). (Mit 6 Figuren)	789
Otto Gaertner-Bad Godesberg a. Rh., Die Ionisierung der Edelgase (außer Helium) durch Röntgenstrahlen	825
C. Trage-Hannover, Beitrag zur Kenntnis der Aufladungsgesetze von Schwebeteilchen. (Mit 5 Figuren)	833
E. Waetzmann-Breslau, Bemerkung zu der Arbeit von E. Waetzmann und H. Heisig „Untersuchungen über akustische Schwellenwerte“	846
Walther Deutsch-Frankfurt a.M., Über die raumladungsbeschwerde Townsendentladung im dichten Nebel. (Mit 7 Figuren)	847
J. Podolanski-Jena, Über ein in der Wellenmechanik auftretendes Integral	868
Margarete Willstätter-Berlin-Dahlem, Betrachtungen über das Wenzel-Brillouinsche Näherungsverfahren in der Wellenmechanik, insbesondere beim Wasserstoffmolekülion. (Mit 4 Figuren)	873
W. Heisenberg-Leipzig, Zum Paulischen Ausschließungsprinzip	888

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüniesen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorsugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den Zitaten wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.



A

—  
5.

str  
sp  
un  
de  
Mi  
lä  
W  
ob  
Gu  
ein  
Gr  
lic  
hi  
fe  
un

ha  
so  
In  
w  
vo  
zu  
N

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1931, BAND 10, HEFT 7

## *Interferenz von Röntgenstrahlen*

*an dünnen Schichten*

*Von Heinz Kiessig*

(Mit 15 Figuren)

### 1. Allgemeines

Bei Untersuchungen über die Totalreflexion von Röntgenstrahlen<sup>1)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, daß bei Nickel-Spiegeln, die aus einem dünnen Nickelniederschlag auf Glasunterlage bestanden, nach dem Überschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion beim Drehen des Spiegels Maxima und Minima der reflektierten Intensität auftreten. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß einerseits auch bei diesen Winkeln noch eine allerdings schwache Reflexion an der Nickeloberfläche stattfindet. Andererseits dringt außerhalb des Grenzwinkels ein definierter Röntgenstrahl in die Nickelschicht ein, trifft unter sehr kleinem Winkel auf die Grenzfläche Nickel-Glas und wird hier reflektiert. Dieser Strahl kann mit merklicher Intensität wieder herauskommen, wenn die Nickelschicht hinreichend dünn ist. Die beiden Strahlen kommen zur Interferenz und liefern daher bei Drehung des Spiegels Maxima und Minima.

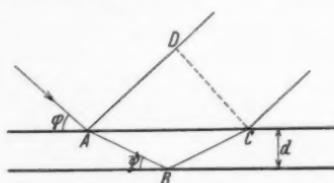
Über die erste Beobachtung dieser Interferenzerscheinung habe ich bereits in einer kurzen Mitteilung berichtet.<sup>2)</sup> Hier soll auf Grund inzwischen ausgeführter weiterer Messungen die Interferenzerscheinung näher behandelt und ferner ihre Anwendung zur Bestimmung des Brechungsindex und der Dicke von Metallniederschlägen besprochen werden.

Fig. 1 soll zunächst den Vorgang, wie die Interferenzen zustande kommen, noch näher erläutern. Auf die planparallele Nickelschicht von der Dicke  $d$  falle unter dem Glanzwinkel  $\varphi$

1) Vgl. die vorangehende Arbeit.

2) H. Kiessig, Naturwiss. 18. S. 847. 1930.

ein paralleler Röntgenstrahl auf und werde einmal an der Oberfläche in *A* reflektiert, zum anderen Male gebrochen, so daß er unter dem Winkel  $\varphi$  gegen die Spiegelebene in der Nickel-schicht verläuft. Im Punkt *B* der Grenzfläche Nickel-Glas wird der Strahl ebenfalls reflektiert, weil hier ein Sprung im Brechungsindex vorhanden ist. Dieser Strahl tritt dann in *C* wieder unter dem Winkel  $\varphi$  aus.



Darstellung des Strahlenganges bei den Röntgeninterferenzen an dünnen Schichten

Fig. 1

Aus dem Winkel  $\varphi$  folgt der Winkel  $\psi$ , den der gebrochene Strahl gegen die Spiegelebene bildet, aus dem Brechungsgesetz

$$\frac{\cos \varphi}{\cos \psi} = n = 1 - \delta.$$

Für den vorliegenden Fall nimmt das Brechungsgesetz die Form an

$$\psi = \sqrt{\varphi^2 - 2\delta}.$$

Der Gangunterschied  $\Delta$  der beiden an der Ober- und Unterseite der planparallelen Schicht reflektierten Wellen beträgt

$$\Delta = (AB + BC)n - AD.$$

Die Ausrechnung liefert

$$\Delta = 2d\varphi \quad \text{oder} \quad \Delta = 2d\sqrt{\varphi^2 - 2\delta}.$$

Bei den folgenden Untersuchungen wurden nur Nickel-spiegel auf Glas verwendet. Das  $\delta$  von Nickel ist größer als das  $\delta$  von Glas; es folgt hieraus, daß an der Nickel-Glas-Grenzschicht eine Reflexion am optisch dichteren Medium stattfindet. Dieser Fall ist bei Röntgenstrahlen nur möglich, wenn die Strahlen schon Materie durchdrungen haben, denn jedes Material ist für Röntgenstrahlen optisch dünner als Vakuum. Es läßt sich die Reflexion am optisch dichteren Medium mit der beschriebenen Anordnung studieren. Die Berechnungen des vorliegenden Materials über Röntgen-interferenzen haben gezeigt, daß für die reflektierte Intensität die Fresnelschen Formeln anwendbar sind, ebenso wie dies

in der vorangehenden Arbeit für die Reflexion am optisch dünneren Medium gezeigt wurde.

Für die Berechnung der Winkel für die Maxima und Minima ist die Tatsache, daß es sich an der Unterseite der Nickelschicht um Reflexion am optisch dichteren Medium handelt, insofern von Bedeutung, als dadurch bei der Reflexion im Nickel ein Phasensprung von einer halben Wellenlänge gegenüber der Reflexion an der Oberfläche nach den Gesetzen der Optik auftritt.<sup>1)</sup> Die erhaltenen Interferenzen haben diesen Phasensprung auch für Röntgenstrahlen bestätigt. Es folgt für die Stelle  $\varphi = 0$ , also für den Grenzwinkel, ein Minimum.

Man hat daher Minima, wenn

$$(1) \quad m \cdot \lambda = 2 d \varphi = 2 d \sqrt{\varphi^2 - 2 \delta}$$

und Maxima, wenn

$$(2 m + 1) \cdot \lambda / 2 = 2 d \varphi = 2 d \sqrt{\varphi^2 - 2 \delta} \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Aus diesen Formeln folgt, daß man bei bekannter Wellenlänge aus der Lage der Maxima und Minima sowohl die Dicke der Schicht als auch den  $\delta$ -Wert ermitteln kann. Hierzu sind mindestens erforderlich die Winkel und die Ordnungszahlen zweier Extremstellen. Man hat dann die beiden Gleichungen

$$m_1 \cdot \lambda = 2 d \sqrt{\varphi_1^2 - 2 \delta},$$

$$m_2 \cdot \lambda = 2 d \sqrt{\varphi_2^2 - 2 \delta},$$

die zur Bestimmung von  $d$  und  $\delta$  genügen. Die Auflösung nach diesen beiden Größen gibt

$$(2) \quad d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{\varphi_2^2 - \varphi_1^2}},$$

$$(3) \quad \delta = \frac{1}{2} \frac{\varphi_1^2 m_2^2 - \varphi_2^2 m_1^2}{m_2^2 - m_1^2}.$$

Der Gleichung (1) ist noch zu entnehmen, daß mit zunehmender Schichtdicke die Maxima und Minima enger aneinander rücken. Gleichzeitig wächst aber die Absorption für den im Nickel verlaufenden Teil des Röntgenstrahles, so daß

1) W. Linnick, Ztschr. f. Phys. 65. S. 107. 1930, findet für die Totalreflexion von Röntgenstrahlen auf Grund eines von ihm ausgeführten Interferenzversuches ebenfalls eine Bestätigung der theoretisch geforderten Phasenbeziehung.

die Nickel-Glas-Grenzschicht nach außen einen geringeren Beitrag zur Reflexion liefert. Von einer gewissen Dicke ab können daher keine Interferenzen mehr wahrgenommen werden.

Für die Intensität der von der Unterseite der Schicht herührenden Reflexion ist es günstig, eine Wellenlänge zu benutzen, die in Nickel wenig absorbiert wird. Außerdem muß der  $\delta$ -Wert für die benutzte Wellenlänge möglichst groß sein, damit der Sprung im Brechungsindex an der Nickel-Glas-Grenzfläche groß und dadurch das Reflexionsvermögen möglichst hoch ist. Es ist deshalb vorteilhaft, eine Wellenlänge auf der langwelligen Seite in der Nähe der  $K$ -Absorptionskante des Spiegelmaterials zu wählen. Für Nickel ist daher für das Zustandekommen der Interferenzen die  $Ni K \alpha_1$ -Linie besonders gut geeignet.

## 2. Das Beobachtungsmaterial

Die bei dieser Untersuchung benutzte Apparatur und Meßmethode, sowie die Herstellung der Nickelspiegel sind in der vorangehenden Arbeit ausführlich beschrieben worden; wegen aller Einzelheiten sei deshalb hier darauf verwiesen. Die Interferenzen wurden teilweise durch photographische Aufnahmen bei kontinuierlicher Drehung des Spiegels in einem kleinen Winkelbereich (Drehaufnahmen) untersucht, teilweise außerdem durch Ionisationsmessung der reflektierten Intensitäten. Nur bei dicken Schichten wäre die Ionisationsmessung unzweckmäßig gewesen, da hier die Interferenzstreifen zu eng aneinanderliegen.

### a) Spiegel Ni IIb. $d = 1420 \text{ \AA}$

Der dickste Nickelspiegel auf Glas, der Röntgeninterferenzen lieferte, war der Spiegel Ni IIb, der auch zu den Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen benutzt worden war. Wegen der Dicke des Spiegels kamen aus den obenerwähnten Gründen nur bei der  $Ni K \alpha_1$ -Linie Interferenzen zustande. Bei der  $Fe K \alpha_1$ -Linie wurden Andeutungen von Interferenzstreifen gefunden; es hätte aber zu sehr langen Belichtungszeiten geführt, wenn mit der Eisenlinie ausmeßbare Aufnahmen mit Interferenzen aufgenommen worden wären. Selbst bei  $Ni K \alpha_1$  ist die Intensität der von der Unterlage herührenden Reflexion nach dem Austritt aus der Nickelschicht sehr gering, und zwar maximal nur 0,2 Proz. Es ist daher die

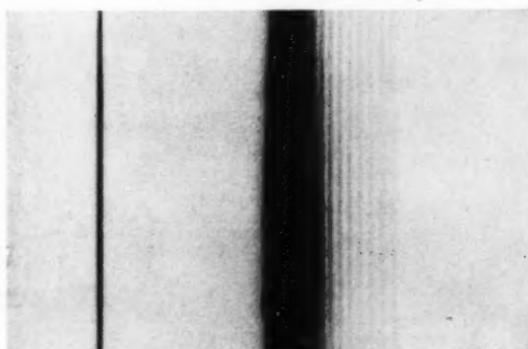
geren  
ke ab  
rden.  
t her-  
u be-  
muß  
sein,  
-Glas-  
lichst  
uf der  
e des  
er das  
e be-

und  
sind  
orden;  
iesen.  
nische  
einem  
lweise  
Inten-  
ssung  
u eng

unter-  
Unter-  
benutzt  
s den  
Inter-  
ungen  
angem  
smeß-  
wären.  
erlage  
chicht  
er die

Ionisationsmessung des Reflexionsvermögens dieses Spiegels (Fig. 19 der vorangehenden Arbeit) hierdurch keineswegs gefälscht.

Fig. 2 zeigt in dreifach linearer Vergrößerung die mit einer Drehaufnahme erhaltenen Interferenzstreifen des Spiegels Ni II b. Die Streifen sind außerordentlich scharf. Es sind 10 Maxima auf der Aufnahme leicht zu erkennen. Wo die Interferenzstreifen aufhören, hörte auch die Spiegeldrehung auf. Bei der



Drehaufnahme mit Röntgeninterferenzen mit dem Spiegel Ni II b ( $Ni K\alpha_1 \lambda = 1,655 \text{ \AA}$ ). Die Aufnahme ist dreifach linear vergrößert

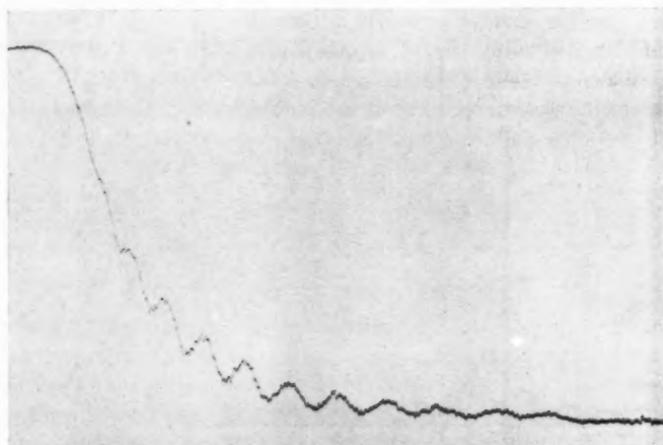
Fig. 2

Spiegeldrehung in einem größeren Winkelbereich wären möglicherweise noch weitere Streifen erhalten worden. In der Photometerkurve dieser Aufnahme (Fig. 3) sind im steil abfallenden Teil noch weitere überlagerte Maxima zu erkennen, und zwar eines sehr deutlich und zwei schwach. Die Durchrechnung der Interferenzen nach der obengenannten Formel zeigt, daß das mit dem Pfeil versehene Maximum bereits das sechste ist.

Es folgt aus der Tatsache, daß das 15. Maximum noch deutlich vorhanden ist, daß die Dicke der Nickelschicht außerordentlich gleichmäßig sein muß. Würde die Dicke der Schicht innerhalb 50 Å schwanken, dann würde das 15. Maximum der dickeren Stellen mit dem 15. Minimum der dünneren Stellen zusammenfallen, und es kämen Interferenzen mit so hohem

Gangunterschied nicht mehr zustande. Man kann also annehmen, daß die Dicke der Schicht auf etwa 10 ÅE konstant ist.

Die Tab. 1 enthält die Lage der Maxima und Minima, wie sie aus der Photometerkurve ermittelt wurden. Die Zahl  $m$



Photometerkurve von der Aufnahme in Fig. 1  
Fig. 3

gibt die Ordnung an. Die Bestimmung der Ordnungszahl ist eindeutig.

Tabelle 1

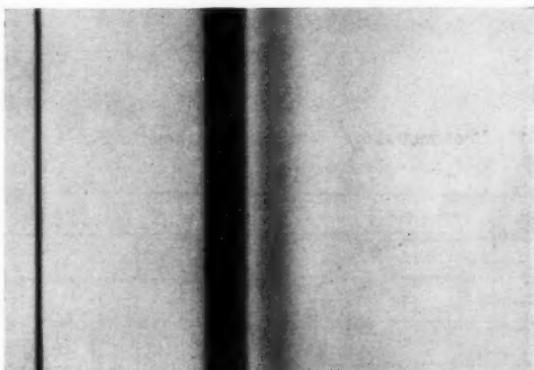
$m$	$\varphi \cdot 10^3$	$m$	$\varphi \cdot 10^3$	$m$	$\varphi \cdot 10^3$
0,5		5,5	7,73	10,5	9,37
1		6	7,92	11	9,56
1,5		6,5	8,03	11,5	9,77
2		7	8,18	12	10,00
2,5	7,21	7,5	8,33	12,5	10,18
3		8	8,50	13	10,41
3,5	7,35	8,5	8,66	13,5	10,62
4		9	8,83	14	10,84
4,5	7,52	9,5	9,01	14,5	11,07
5		10	9,18	15	

Aus diesen Werten wurde nach Gleichung (2) für 34 Kombinationen die Dicke der Schicht bestimmt zu  $d = 1418 \pm 10$  ÅE.

Da aus der Kurve der Totalreflexion der  $\delta$ -Wert bekannt ist, kann man auch direkt nach Gleichung (1) die Dicke der Schicht errechnen. In der vorangehenden Arbeit wurde für die  $Ni K \alpha_1$ -Linie  $\delta = 25,0 \cdot 10^{-6}$  gefunden. Ohne Berücksichtigung der Fehlergrenze dieses Wertes wurde graphisch die Dicke der Nickelschicht auf diese Weise zu  $1410 \pm 5 \text{ \AA}$  bestimmt. Der oben angegebene Wert für  $d$  enthält die absolute Genauigkeitsgrenze.

b) Spiegel Ni Ic.  $d = 220 \text{ \AA}$

Interferenzen, die mit einem dünneren Nickelspiegel ebenfalls mit  $Ni K \alpha_1$  erhalten wurden, zeigt die Aufnahme Fig. 4

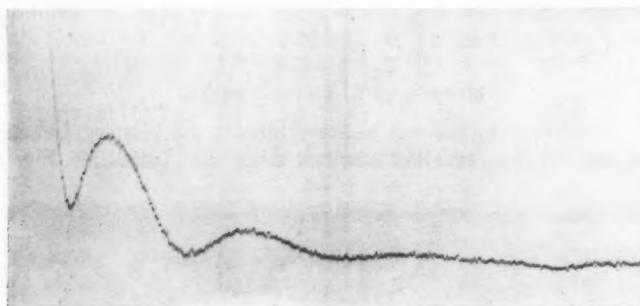


Drehaufnahme mit Röntgeninterferenzen mit dem Spiegel Ni Ic ( $Ni K \alpha_1$ ,  $\lambda = 1,655 \text{ \AA}$ ). Die Aufnahme ist dreifach linear vergrößert

Fig. 4

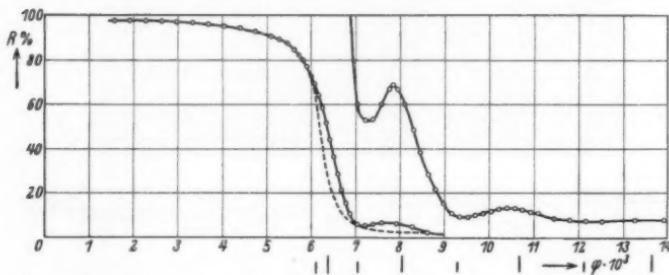
mit der Photometerkurve Fig. 5. Die Maxima und Minima weisen hier wegen der geringeren Dicke der Schicht sehr viel höhere Intensitätsunterschiede auf. Die Abstände der Interferenzstreifen sind wesentlich größer geworden, es werden daher auf der Aufnahme nur zwei Maxima sichtbar. Die Photometerkurve lässt das dritte Maximum noch schwach erkennen. Das erste sichtbare Maximum ist das zweite vorhandene Maximum, das erste überlagert sich dem steil abfallenden Teil an der Grenze der Totalreflexion.

Es wurden bei diesem Spiegel mit der  $Cu K\alpha_1$ -Linie die Interferenzen auch durch Ionisationsmessung untersucht. Fig. 6 zeigt die ganze erhaltene Reflexionskurve; der Schwanz der Kurve mit den Interferenzen, der mit entsprechend erhöhter Empfindlichkeit der Ionisationsanordnung gemessen wurde,



Photometerkurve von der Aufnahme in Fig. 4

Fig. 5



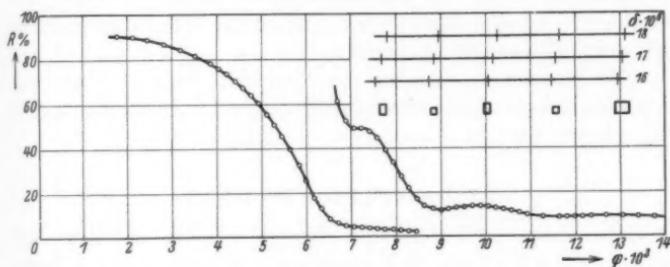
Reflexionskurve des Spiegels Ni Ic mit  $Cu K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ )

Fig. 6

ist mit 10fach erhöhter Ordinate in der Figur eingetragen. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve stellt die Reflexionskurve des dickeren Spiegels Ni IIa dar. Ein Vergleich des Verlaufes dieser beiden Kurven in der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion wurde schon in der vorangehenden Arbeit (Fig. 26 auf S. 754) durchgeführt, um zu zeigen, daß infolge des dem

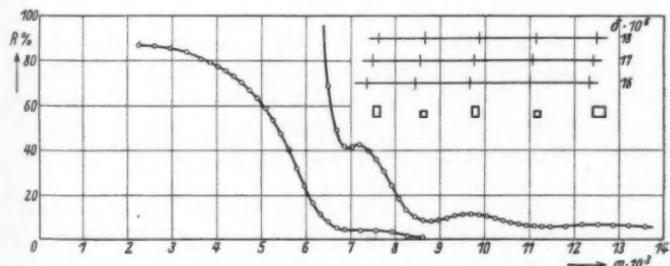
steilen Abfall überlagerten ersten Interferenzmaximums ein dünner Nickelniederschlag eine andere Reflexionskurve liefert.

Eine Bestimmung der Dicke dieses Spiegels nach Gleichung (2), wie sie oben für den dickeren Spiegel Ni IIa durchgeführt wurde, wäre hier wegen der geringen Zahl der gut meßbaren Interferenzstreifen zu unsicher. Sie wurde deshalb



Reflexionskurve des Spiegels Ni Ic mit  $W L \alpha_1$  ( $\lambda = 1,473 \text{ \AA}$ )

Fig. 7



Reflexionskurve des Spiegels Ni Ic mit  $Cu K \beta_1$  ( $\lambda = 1,389 \text{ \AA}$ )

Fig. 8

nur nach Gleichung (1) vorgenommen, unter Benutzung des in der vorangehenden Arbeit aus der Totalreflexion bestimmten Wertes  $\delta = 18,7 \cdot 10^{-6}$ . Auf diese Weise ergab sich die Dicke zu  $220 \text{ \AA}$ ; in Fig. 6 ist durch längere und kürzere Striche unter der Kurve angegeben, wo nach dieser Berechnung die Maxima und Minima liegen sollten.

Die Interferenzen dieses Spiegels wurden weiter auch mit der  $W L \alpha_1$  und der  $Cu K \beta_1$ -Linie untersucht. Die Ionisations-

messungen der Reflexionskurven mit diesen Wellenlängen sind in Fig. 7 und Fig. 8 abgebildet. Wie in Fig. 6, ist auch hier der Schwanz der Kurven mit 10fach erhöhter Ordinate eingezeichnet.

Beide Linien liegen auf der kurzwelligen Seite der Ni  $K\alpha$ -Absorptionskante; der im Nickel verlaufende Röntgenstrahl wird deshalb viel stärker absorbiert, als es bei der Cu  $K\alpha_1$ -Linie der Fall ist. Es sind daher in den Kurven die Interferenzmaxima und -minima weniger ausgeprägt.

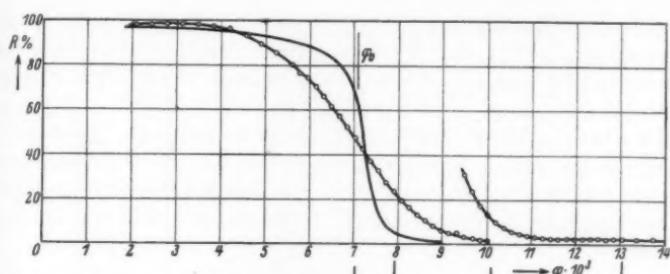
Die Kurven wurden zu einer angenäherten Bestimmung der  $\delta$ -Werte verwendet; hierauf soll aber erst weiter unten näher eingegangen werden.

#### e) Spiegel Ni IIIc. $d = 115 \text{ \AA}$

Mit einem noch dünneren Spiegel wurden mit den drei Röntgenlinien Ni  $K\alpha_1$ , WL $\alpha_1$ - und Cu  $K\beta_1$ -Reflexionskurven, ebenfalls durch Ionisationsmessung, aufgenommen. Die Kurven sind in den Figg. 9, 10 und 11 abgebildet. Gegenüber den Messungen am Spiegel Ni Ic ist das Bild der Kurven hier wesentlich verändert. Die Intensität und Schärfe der Maxima hat nicht zu-, sondern beträchtlich abgenommen. Der Schwanz der Kurven, der wieder jeweils mit 10fach erhöhter Ordinate eingetragen ist, weist nur Andeutungen eines Interferenzmaximums bei allen drei Messungen auf. Am deutlichsten ist dieses Maximum noch bei der Messung mit Cu  $K\beta_1$  ausgeprägt.

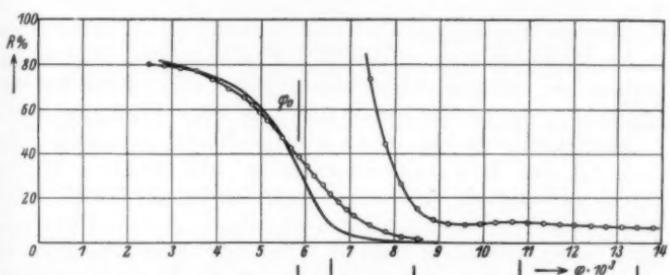
Die Bestimmung der Dicke dieses Spiegels konnte deshalb, wie schon oben bei dem Spiegel Ni Ic, nur nach Gleichung (1) unter Benutzung des aus der Totalreflexion bestimmten  $\delta$ -Wertes ausgeführt werden. Sie ergab sich zu  $115 \text{ \AA}$ . Die mit dieser Dicke berechneten Winkel der Maxima und Minima sind in Figg. 9 und 11 durch Striche unter den Kurven angegeben.

Zu jeder der drei Kurven ist wieder die Reflexionskurve des dicken Spiegels Ni IIb gestrichelt mit eingezeichnet. Der Vergleich zeigt, daß das erste Interferenzmaximum sich dem steilen Abfall an der Grenze der Totalreflexion überlagert. Innerhalb des Gebietes der Totalreflexion verlaufen die Kurven des Spiegels Ni IIIc unterhalb der des dicken Spiegels. Diese Erscheinung, die darauf zurückzuführen ist, daß die Schicht-



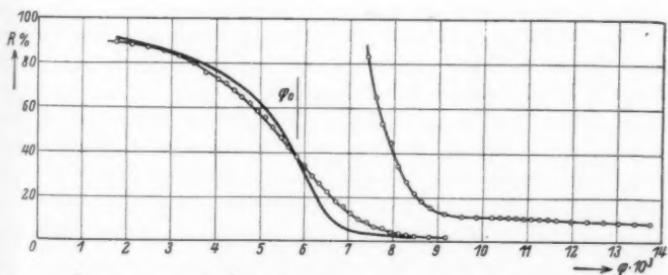
Reflexionskurve des dünnen Spiegels Ni IIIc mit  $Ni K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,655 \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit dem dickeren Spiegel Ni IIb

Fig. 9



Reflexionskurve des dünnen Nickelspiegels Ni IIIc mit  $WL\alpha_1$  ( $\lambda = 1,473 \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit dem Spiegel Ni IIb

Fig. 10



Reflexionskurve des dünnen Nickelspiegels Ni IIIc mit  $CuK\beta_1$  ( $\lambda = 1,389 \text{ \AA}$ ) im Vergleich mit dem Spiegel Ni IIb

Fig. 11

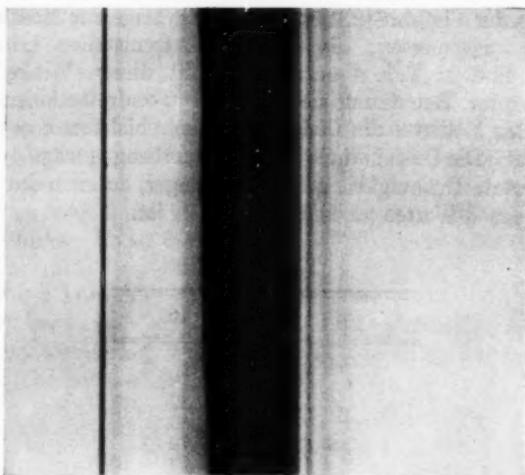
dicke zum Zustandekommen der normalen Totalreflexion nicht ausreicht, ist in der vorangehenden Arbeit (S. 754) bereits eingehend behandelt. Es sei hier ergänzend nur noch darauf hingewiesen, daß die Abweichung besonders stark bei der mit der  $Ni\ K\alpha_1$ -Linie gemessenen Reflexionskurve hervortritt. Man kann dies als Beweis dafür ansehen, daß die Eindringungstiefe der bei der Totalreflexion im zweiten Medium verlaufenden inhomogenen Welle bei geringer Dämpfung größer ist als bei starker.

#### d) Nickelspiegel auf welliger Glasunterlage

Bei Messungen der Reflexionskurven nach der Ionisationsmethode, sowohl im Gebiete der Totalreflexion als auch bei den hier betrachteten Interferenzen, ist es erforderlich, daß die verwendeten Spiegel sehr gut plan sind. Hierauf wurde schon in der vorangehenden Arbeit (S. 732) hingewiesen. Bei photographischen Drehaufnahmen wird jedoch mit einem welligen Spiegel die Grenze der Totalreflexion auf der Aufnahme genau so erscheinen, wie mit einem ebenen Spiegel. Es sollte dies auch bei den Röntgeninterferenzen so sein, daß ein Niederschlag auf unebener Unterlage genau so scharfe Interferenzen liefert wie eine Schicht auf vollkommen ebener Unterlage, wenn nur die Schicht überall die gleiche Dicke besitzt. Es sollte auch hier gleichgültig sein, ob die Änderung des Einfallwinkels der Röntgenstrahlen durch Drehung des Spiegels oder durch Krümmung der Oberfläche bewirkt wird.

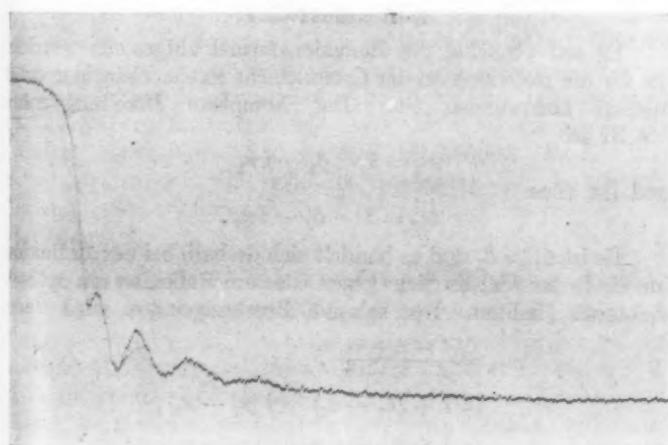
Um auch dies zu beweisen, wurde eine photographische Drehaufnahme von einem Nickelspiegel gemacht, der eine wellige Glasplatte, es war gewöhnliches Photoglas, zur Unterlage hatte. Die mit diesem Spiegel erhaltene Aufnahme zeigt Fig. 12. Die Grenze der Totalreflexion und die Interferenzstreifen sind vollkommen scharf, es ist dies bei einem guten Spiegel nicht besser zu erwarten. Wie schlecht der Spiegel war, geht daraus hervor, daß die Begrenzung der Reflexion zum direkten Strahl hin ganz undefiniert ist.

Auf der Aufnahme sind vier Interferenzstreifen deutlich zu erkennen. Es zeigt dies auch die Photometerkurve dieser Aufnahme in Fig. 13. Das erste auftretende Maximum überlagert sich dem steil abfallenden Teil der Totalreflexion. Das zweite Maximum bildet den ersten sichtbaren Interferenzstreifen.



Drehaufnahmen mit Röntgeninterferenzen mit einem Spiegel auf welliger Glasunterlage ( $Ni K\alpha_1 \lambda = 1,655 \text{ \AA}$ ). Die Aufnahme ist dreifach linear vergrößert

Fig. 12



Photometerkurve von der Aufnahme in Fig. 12

Fig. 13

Aus der Photometerkurve wurde die Lage der Maxima und Minima ausgemessen; die für die Extremstellen erhaltenen Winkel sind in Tab. 2 enthalten. Mit diesen Winkelwerten wurde unter Benutzung des mit der Totalreflexionsmethode erhaltenen  $\delta$ -Wertes die Dicke der Nickelschicht zu  $d = 660 \text{ \AA}$  bestimmt. Die Unsicherheit in der Auswertung beträgt  $\pm 10 \text{ \AA}$ . Die absolute Genauigkeit ist etwas geringer, da noch die Fehlergrenze des  $\delta$ -Wertes zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2

$m$	$\varphi \cdot 10^3$
0,5	
1	7,18
1,5	7,29
2	7,50
2,5	7,72
3	8,03
3,5	8,30
4	8,73
4,5	9,07

### 3. Berechnung der von der Grenzschicht Nickel-Glas reflektierten Intensität

#### Reflexionsformel

Es soll zunächst die Reflexionsformel aufgestellt werden, die für die Reflexion an der Grenzschicht zweier absorbierender Medien anzuwenden ist. Der komplexe Brechungsindex für Ni sei

$$m_1 = 1 - \delta_1 - i z_1$$

und für Glas

$$m_2 = 1 - \delta_2 - i z_2 .$$

Es ist  $\delta_1 > \delta_2$  und es handelt sich deshalb bei der Reflexion innerhalb der Nickelschicht gegen Glas um Reflexion am optisch dichteren Medium. Der relative Brechungsindex wird dann

$$\begin{aligned} m_{12} &= \frac{1 - \delta_1 - i z_1}{1 - \delta_2 - i z_2}, \\ &= 1 + (\delta_1 - \delta_2) + i (z_1 - z_2), \\ &= 1 + \delta_{12} + i z_{12}. \end{aligned}$$

$\delta_{12}$  und  $z_{12}$  sind hier positive Größen. Das Vorzeichen von  $z_{12}$  bleibt ohne Einfluß auf die reflektierte Intensität.

Das Reflexionsvermögen ist dann

$$\frac{J_R}{J_0} = \left| \frac{\sqrt{\varphi^2 + 2\delta_{12} + 2iz_{12}} - \varphi}{\sqrt{\varphi^2 + 2\delta_{12} + 2iz_{12}} + \varphi} \right|^2.$$

Diese Formel gilt für kleine Werte von  $\delta$  und für Glanzwinkel  $\varphi$ , die gleich dem Sinus des Winkels zu setzen sind. Auf welche Form diese Formel zur numerischen Auswertung gebracht werden kann, ist der vorangehenden Arbeit (vgl. S. 747) zu entnehmen. Es ist dort lediglich das Vorzeichen des  $\delta$ -Wertes umzukehren.

Bei der Anwendung der Reflexionsformel auf den vorliegenden Fall zeigte es sich, daß das Dämpfungsglied zu klein ist, um einen merklichen Einfluß auszuüben. Man kann deshalb mit der Formel rechnen

$$\frac{J_R}{J_0} = \left( \frac{\sqrt{\varphi^2 + 2\delta_{12}} - \varphi}{\sqrt{\varphi^2 + 2\delta_{12}} + \varphi} \right)^2.$$

Diese Reflexionsformel liefert für den Winkel  $\varphi = 0$  100 Proz. Reflexion. Mit zunehmendem Winkel nimmt das Reflexionsvermögen sehr rasch ab, und zwar um so schneller, je kleiner der  $\delta$ -Wert ist.

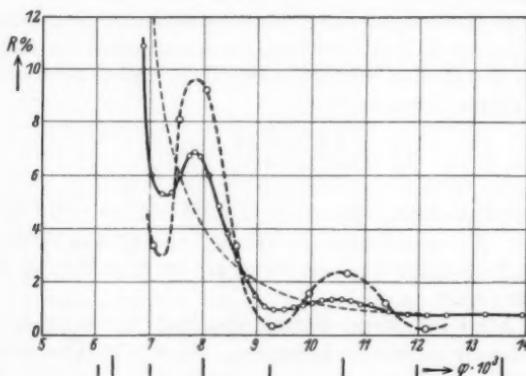
Man kann mit dieser Formel das Reflexionsvermögen der Nickel-Glas-Grenzschicht berechnen, da die Brechungsindizes für Nickel und Glas aus der vorangehenden Arbeit bekannt sind. Da nun auch die Dicke der Nickelschichten und die Absorption der Röntgenstrahlen in Nickel gut bekannt sind, läßt sich berücksichtigen, wie stark die Strahlen geschwächt werden, wenn sie die Nickelschicht durchlaufen. Es läßt sich daher prüfen, ob die erhaltene Intensität der Interferenzmaxima und -minima mit der Fresnelschen Reflexionsformel vereinbar ist.

#### Spiegel Ni Ic. Cu $K\alpha_1$ , $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$

Bei dem Nickelspiegel Ni Ic ist mit der Cu  $K\alpha_1$ -Linie die Interferenzkurve mit Ionisation aufgenommen worden, so daß die reflektierten Intensitäten bekannt sind (vgl. Fig. 6). Es soll nun versucht werden, diese Interferenzkurve zu konstruieren. Hierzu ist zunächst erforderlich zu wissen, welchen Reflexionsbetrag die Nickeloberfläche liefert. In diesem Winkelbereich ist das Reflexionsvermögen der einzelnen Spiegel verschieden, so daß die Reflexionskurve eines dicken Spiegels nicht ver-

wendet werden kann. Diese Kurve muß aber jedenfalls zwischen den Maxima und Minima hindurchlaufen.

In Fig. 14 ist der hier interessierende Teil der mit dem Spiegel Ni Ic mit  $Cu K\alpha_1$  erhaltenen Interferenzkurve nochmals gesondert wiedergegeben. Die gestrichelt hindurchgelegte Kurve wird mit genügender Genauigkeit den von der Oberfläche reflektierten Betrag darstellen. Hierzu sind nun je nach der Phasenbeziehung die von der Unterseite der Nickelschicht reflektierten Beträge dazuzunehmen oder abzuziehen.



Berechnung der Interferenzkurve für den Spiegel Ni Ic und für die  $Cu K\alpha_1$ -Linie ( $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ ) zum Vergleich mit der gemessenen Kurve

Fig. 14

Das Reflexionsvermögen der Grenzschicht ist auf den eindringenden Teil der Strahlung zu beziehen. Die Absorption ( $\mu/\varrho = 48,7$ ) ist für die Dichte der Schicht  $\varrho = 7,5$  (vgl. S. 729 in der vorangehenden Arbeit) gerechnet. Die im Nickel zurückgelegte Strecke ergibt sich aus der Dicke des Spiegels ( $d = 220 \text{ \AA}$ ) und aus dem Brechungsindex von Nickel ( $\delta = 18,7 \cdot 10^{-6}$ ). Es ist noch berücksichtigt worden, daß beim Austritt des Strahls aus der Nickelschicht ein Teil in diese zurückreflektiert wird; dieser reflektierte Betrag hat aber nur einen geringen Einfluß auf das Ergebnis.

Die Berechnung wurde durchgeführt für die Extremstellen, wo sich die *Amplituden* der an der Ober- und an der Unterseite der Nickelschicht reflektierten Beträge addieren oder sub-

trahieren und für die Stellen mit  $\frac{1}{4}\lambda$  Gangunterschied, wo die Summe der Intensitäten zu nehmen ist.

Die so berechneten Punkte sind in Fig. 14 dargestellt und mit einem gestrichelten Kurvenzug verbunden. Die gerechneten Intensitätsunterschiede zwischen den Extremstellen sind größer als die gemessenen. Eine Verflachung der Interferenzkurve läßt sich aber durch Dickenunterschiede der aufgedampften Nickelschicht erklären. Die Winkelöffnung der Röntgenlinie,  $A\varphi = 0,15 \cdot 10^{-3}$  (vgl. S. 748 der vorangehenden Arbeit), genügt nicht zur Erklärung der Unterschiede der beiden Kurven; eine geringe Verflachung ist aber auch hierdurch verursacht.

Die berechneten Werte stimmen mit annehmbarer Genauigkeit mit der Messung überein, so daß der Anwendung der Fresnelschen Reflexionsformeln auch für den Fall der Reflexion am optisch dichteren Medium nichts entgegensteht.

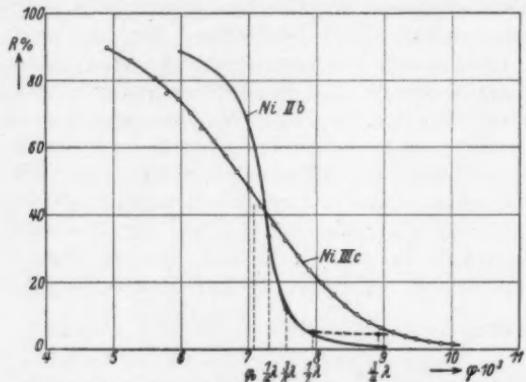
#### Nickelspiegel Ni IIIc. $Ni K\alpha_1$ , $\lambda = 1,655 \text{ \AA E}$

Bei dem Nickelspiegel Ni IIIc, für den die Dicke zu  $115 \text{ \AA E}$  ermittelt wurde, liegen insbesondere bei der Messung mit der  $Ni K\alpha_1$ -Linie bei Winkeln, die größer sind als der Grenzwinkel der Totalreflexion, die Reflexionsbeträge über der Reflexionskurve eines dicken Spiegels, während bei kleinen Winkeln *geringere* Reflexion gemessen wurde. Ich habe dies so gedeutet, daß nach dem Überschreiten des Grenzwinkels die Grenzschicht Nickel-Glas einen Beitrag zur gemessenen Reflexion liefert.

Es ist von vornherein schwer zu sagen, welcher Teil der Intensität in diesem Bereich von der Reflexion an der äußeren Nickeloberfläche herrührt. Zur rechnerischen Prüfung der Intensitäten habe ich deshalb hier den umgekehrten Weg eingeschlagen wie oben bei dem Spiegel Ni Ic. Ich habe mit der angegebenen Reflexionsformel den Betrag berechnet, der auf die Reflexion an der Grenzschicht Nickel-Glas zurückzuführen ist und diesen dann von der gemessenen Kurve abgezogen. In Fig. 15 sind die Reflexionskurven des dünnen Spiegels Ni IIIc und dazu wieder die des dicken Spiegels Ni IIb eingezzeichnet. Die Werte, die unter Berücksichtigung der Phasenbeziehung durch Abzug des von der Grenzschicht herrührenden Betrages erhalten werden, sind durch die ausgefüllten Punkte dargestellt und mit einer gestrichelten Kurve verbunden.

Diese sollte also die Reflexion an der Nickeloberfläche allein darstellen. Soweit man dies erwarten kann, fällt sie mit der

Reflexionskurve des dicken Spiegels zusammen, aber diese Übereinstimmung schließt nicht aus, daß in Wahrheit dieser Reflexionsbetrag, ebenso wie innerhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion, doch etwas geringer ist als bei dicker Schicht.



Intensitätsberechnung für den dünnen Nickelspiegel Ni IIIc  
(Ni  $K\alpha_1$   $\lambda = 1,655 \text{ Å}$ )

Fig. 15

Jedenfalls bestärkt dies Ergebnis die auch schon in der vorangehenden Arbeit besprochene Auffassung der Reflexionskurve des dünnen Spiegels.

#### 4. Bestimmung des Brechungsindex aus den Interferenzen an dünnen Schichten

Aus Gleichung (3) (vgl. S. 771) geht hervor, daß die Röntgeninterferenzen an dünnen Schichten eine Methode zur Bestimmung des Brechungsindex darstellen. Diese Methode beruht direkt auf der Größe der Brechung der in die Nickelschicht eindringenden Strahlen.

Aus der Lage der Maxima und Minima der Interferenzen, die der Spiegel Ni IIb mit der Ni  $K\alpha_1$ -Linie liefert (vgl. Tabelle 1), ist nach der Gleichung (3) die Berechnung durchgeführt worden. Man erreicht hier gute Genauigkeit, weil hier Extremstellen mit einigen Wellenlängen Gangunterschied kombiniert werden können. Aus 34 Kombinationen wurde als Mittelwert  $\delta = 25,24 \cdot 10^{-6}$  erhalten. Die erhaltenen Werte liegen zwischen  $25,1 \cdot 10^{-6}$  und  $25,5 \cdot 10^{-6}$ , so daß man die Genauigkeit des ermittelten  $\delta$ -Wertes zu  $\pm 1$  Proz. angeben kann.

In der vorangehenden Arbeit wurde, mit dem gleichen Spiegel, aus der Totalreflexion für die  $Ni K \alpha_1$ -Linie ein Wert  $\delta = 25,0 \cdot 10^{-6}$  erhalten, mit einer Fehlergrenze, die  $\pm 2$  Proz. sicher nicht übersteigt. Beide Ergebnisse stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Es wäre sehr wünschenswert, auch bei *hoher Absorption* aus den Interferenzen den  $\delta$ -Wert zu ermitteln, da hier die Bestimmung aus der Totalreflexion eine größere Unsicherheit mit sich brachte, weil die Reflexionskurven sehr flach verlaufen und nicht exakt durch eine gerechnete Kurve darstellbar sind (vgl. S. 749 der vorangehenden Arbeit). Die mit dem Spiegel Ni Ic und den Wellenlängen  $WL\alpha_1$  und  $Cu K \beta_1$  erhaltenen Interferenzkurven gestatten es jedoch nicht, die Lage der Maxima und Minima genügend genau zu ermitteln, um daraus den  $\delta$ -Wert in der gleichen Weise wie oben zu berechnen.

Um aber doch zu einer Aussage über den Wert des Brechungsindex zu gelangen, habe ich die Dicke dieses Spiegels als bekannt angenommen. Sie ließ sich, wie oben ausgeführt, aus der mit der  $Cu K \alpha_1$ -Linie erhaltenen Interferenzkurve (Fig. 6) berechnen, wenn dabei der aus der Totalreflexion bestimmte  $\delta$ -Wert für diese Wellenlänge als bekannt zugrunde gelegt wurde. Bei diesem besteht die erwähnte Unsicherheit nicht, so daß die Bestimmung der Dicke, die sich zu 220 AE ergab, als gut gesichert gelten darf.

Die mit dieser Dicke bei verschiedenen  $\delta$ -Werten für die beiden Wellenlängen berechnete Lage der Maxima und Minima ist in den Figg. 7 und 8 eingezeichnet. Die darunterliegenden Rechtecke geben die aus der gemessenen Kurve ermittelte Lage an, soweit sie sich unter Berücksichtigung der überlagerten, steil abfallenden Intensität bestimmen läßt. Aus dem Vergleich mit den gerechneten Werten kann man angeben, daß sowohl bei  $WL\alpha_1$  als auch bei  $Cu K \beta_1$   $\delta = 17,0 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$  betragen muß. Die aus der Totalreflexion erhaltenen Werte waren  $17,5$  bzw.  $17,0 \cdot 10^{-6}$  und man kann also feststellen, daß zwischen beiden Bestimmungen kein Widerspruch besteht.

#### Zusammenfassung

An dünnen Nickelschichten auf Glasunterlage wurden nach dem Überschreiten des Grenzwinkels der Totalreflexion bei Drehung des Spiegels Maxima und Minima der reflektierten

Intensität beobachtet. Diese Erscheinung erklärt sich durch Interferenz der an der Oberfläche und an der Unterseite der Schicht reflektierten Röntgenstrahlen. Die Reflexion an der Nickel-Glas-Grenzschicht beweist, daß auch für Röntgenstrahlen eine Reflexion am optisch dichteren Medium möglich ist. Die Durchrechnung der Interferenzerscheinung zeigt, daß aus der Lage der Maxima und Minima sowohl die Dicke der Schichten als auch der Brechungsindex bestimmt werden können.

Es wurde das mit Spiegeln von verschiedener Dicke erhaltene Material an Hand von Aufnahmen mit Photometerkurven besprochen. Aus dem Auftreten der Interferenzen kann man auf außerordentlich gleichmäßige Dicke der aufgedampften Nickelschichten schließen. Aus der Lage der Maxima und Minima läßt sich für jeden untersuchten Spiegel die Dicke der Nickelschicht sehr genau angeben.

Auf Grund der Fresnelschen Reflexionsformel wurde in einem Fall die zu erwartende Interferenzkurve berechnet. Die Berechnung stimmt, soweit man das erwarten darf, mit der Messung überein. Man darf hieraus folgern, daß bei Röntgenstrahlen auch für die Reflexion am optisch *dichteren* Medium die Formeln der Optik anwendbar sind.

Die mit dem dicksten Spiegel mit der  $Ni\ K\alpha_1$ -Linie erhaltenen Interferenzen gestatten es, den Brechungsindex auf 1 Proz. genau zu bestimmen. Auf der kurzwelligen Seite der Nickel-K-Absorptionskante lassen sich mit den erhaltenen Meßergebnissen, allerdings weniger genau, ebenfalls Aussagen über den Brechungsindex machen.

Ebenso wie die vorangehende, wurde auch diese Arbeit im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt und ich möchte auch hier nochmals Hrn. Geheimrat Dr. J. Zenneck sowie Hrn. Dr. H. Kulenkampff für die mir gewährte Unterstützung herzlich danken. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich wiederum zu danken für die Überlassung der zu meinen Untersuchungen verwendeten Hochspannungsanlage.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1931.

(Eingegangen 7. Mai 1931)

**Zur Elektrizitätsleitung und Struktur  
dünner Metallschichten**

**II. Funktionelle Beziehungen zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke (refraktäre Metallsublimate bzw. niedrige Temperatur)**

**Von L. Hamburger**

(Mit 6 Figuren)

**§ 1. Einleitung**

Aus einer vorangegangenen Arbeit zusammen mit W. Reinders in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> mitgeteilt und aus einer Reihe an anderer Stelle erschienener Veröffentlichungen<sup>2)</sup> ist zur Genüge hervorgegangen, daß Faktoren verschiedenster Art, je nach den vorhandenen Bedingungen, von Einfluß sind auf die elektrischen Leitfähigkeitserscheinungen dünner Metallschichten. Die Frage jedoch, inwieweit sich die Wirkung eines jeglichen Faktors im Beobachtungsmaterial gesondert feststellen läßt, ist noch zum größeren Teil zu beantworten. Im folgenden werden wir nun versuchen zu zeigen, wie im Anschluß an einzelne grundlegende Tatsachen<sup>3)</sup> eine eindeutige Lösung des Problemes gegeben werden kann.

1) Vgl. Ann. d. Phys. [5] 10. S. 649. 1931, welche Abhandlung wir weiter — der Kürze halber — mit IX andeuten wollen.

2) In IX unter den Ziffern I—VIII angedeutet.

3) Es betrifft hier Tatsachen, welche einerseits für die Elektrizitätsleitung in kompakten, großen Stücken reiner Metalle — beziehungsweise deren Schmelze — einwandfrei festgestellt sind, anderseits mit dem Verteilungsgrad — sowie mit Struktur und Textur — in dünnen Metallschichten zusammenhängen.

§ 2. Die Leitfähigkeit eines kristallinen und semi-kristallinen<sup>1)</sup> metallischen Elementes als Funktion der Schichtdicke

a) Grundlage

In Übereinstimmung mit P. Drude, H. A. Lorentz und J. J. Thomson nehmen wir an, daß sich in einem kohärenten Metallkondensat freie Elektronen befinden, welche eine praktisch „massenlose“ Überführung von Elektrizitätsmengen ermöglichen.

Die Zeit, während welcher die für die Leitung verantwortlichen Elektronen frei sind, braucht nicht für jedes Elektron dieselbe zu sein. Wir setzen jedoch diese Zeit  $\tau$ , als passender statistischer Durchschnittswert betrachtet, konstant und wollen diese Größe als spezifisch für ein bestimmtes, kompaktkristallines Metall auffassen, das sich auf einer bestimmten Temperatur befindet.

Bekanntlich ist man weiter nicht berechtigt, die Möglichkeit einer Elektronenbewegung im Metalle auszuschließen, falls ein äußeres elektrisches Feld fehlt. Vielmehr ist man unter Umständen, wo das Ohmsche Gesetz gilt<sup>2)</sup>, genötigt anzunehmen, daß die Leitungselektronen des Metalles sich in alle Richtungen des Raumes mit großer Geschwindigkeit bewegen. Wenn jedoch ein Elektron, das sich im Durchschnitt mit einer Geschwindigkeit  $c$  bewegt, während einer gewissen Zeit  $\tau$  frei ist, so kann man nicht umhin, von einer freien Weglänge ( $\lambda$ ) zu reden und zwar in dem Sinne, daß gilt:

$$(1) \quad \tau = \lambda / c. ^{3)}$$

Stehen pro Volumeneinheit (ccm)  $N$  freie Elektronen zur Verfügung, so kann man bekanntermaßen für den spezifischen Widerstand  $\sigma$  schreiben

$$(Ia) \quad \sigma = k / N \lambda,$$

wobei  $k$  unter den bezeichneten Umständen als konstant betrachtet wird.

1) Vgl. für den Begriff eines semi-kristallinen Zustandes Abschnitt e unten.

2) Vgl. J. J. Thomson, Rapp. Int. de phys. 3. S. 147. 1900.

3) Wo  $\tau$  und  $c$  als statistische Mittelwerte zu betrachten sind, muß dies auch für  $\lambda$  gelten. Die Ursache, wodurch der freien Bewegung eines Elektrons in einem Metalle früh oder spät ein Ende bereitet wird, lassen wir vorläufig dahingestellt.

In dieser der Form nach klassischen Formel<sup>1)</sup> fehlt ein Faktor bezüglich der Abmessungen des Probeobjektes. Tatsächlich ist der spezifische Widerstand kohärenter Leiter von deren Abmessungen unabhängig, solange dieselben nicht allzu klein werden.

b) Dünne Schichten kristalliner, metallischer Leiter

Das Ergebnis ändert sich — wie J. J. Thomson<sup>2)</sup> schon vor 30 Jahren bemerkte — wenn sich die Abmessungen des zu beobachtenden Probekörpers großordnungsgemäß  $\lambda$  nähern oder sogar unterschreiten. Die Anerkennung eines tatsächlichen Vorkommens freier Elektronen in Metallen zwingt ja auf die Anwesenheit positiver Metallionen zu schließen, deren Oberflächenschicht einen Austritt der Elektronen aus dem Metalle hemmen wird.<sup>3)</sup>

Diese Sperrung einer nach auswärts gerichteten Bewegung derjenigen Elektronen, welche sich in der Nähe der Oberfläche befinden, wird ohne merkbaren Einfluß auf den spezifischen Widerstand ( $\sigma$ ) sein, solange die Dicke der Metallschicht ( $D$ ) sehr groß ist im Verhältnis zu  $\lambda$ . Schon im Falle jedoch, daß  $D = \lambda$ , kann eine sehr merkliche Änderung erwartet werden. Man hat ja  $\lambda$  als ein statistisches Mittlere aufzufassen. Es werden sich also unter den Elektronen auch manche vorfinden, deren freie Weglänge größer ist als  $\lambda$  und vor allem diese werden eine Beschränkung ihrer freien Weglänge erfahren, falls sie sich der Oberfläche nähern. Im allgemeinen soll man in Fällen, wo  $D$  sich  $\lambda$  nähert, oder der  $\lambda$ -Wert sogar unterschritten wird, statt (Ia) nach J. J. Thomson schreiben:

$$(3) \quad \sigma' = \frac{k}{N\lambda'},$$

oder

$$(4a) \quad \sigma' = \sigma \frac{\lambda}{\lambda'},$$

1) Inhaltlich ist der Unterschied vorhanden, daß wir hinsichtlich  $c$  (und also auch mit Bezug auf  $k$ ) absichtlich keine weiteren Angaben machen.

2) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. S. 120. 1901.

3) Falls dennoch etwaige Elektronen austreten sollten, bekommt das Metall eine positive Überschuladung, wodurch eine Zurückziehung der ausgetretenen Elektronen stattfindet und eine elektrische Doppelschicht gebildet wird. Die Möglichkeit, daß Elektronen diese elektrische Doppelschicht durchbrechen, ist praktisch null.

wobei falls  $D > \lambda$ , gilt:

$$(5) \quad \lambda' = \left(1 - \frac{\lambda}{4D}\right),$$

während man falls  $D \leq \lambda$  folgende Formel<sup>1)</sup> anzuwenden hat:

$$(6a) \quad \lambda' = D \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \log \frac{\lambda}{D} \right).$$

Wie leicht ersichtlich, wird nach (5), falls  $D$  sehr groß ist im Verhältnis zur freien Weglänge,  $\lambda'$  gleich  $\lambda$ , so daß (Ia) wieder zutrifft, während sich im Falle kleiner Werte der Schichtdicke ( $D$ ) nach (5) und noch mehr nach (6), ein kleinerer Wert für  $\lambda'$  ergibt und demzufolge (4) entsprechend ein vergrößerter, spezifischer Widerstand.

Im vorgehenden ist jedoch stillschweigend die Voraussetzung enthalten, daß Struktur und Habitus der dünnen Metallschichten dem Gefüge des Metalles in kompakter, makroskopischer Form vollkommen gleichzusetzen ist. Dieser Voraussetzung vergleichbarer Struktur- und Textureigenschaften wird jedoch in Wirklichkeit nur sehr selten Genüge geleistet werden können, wodurch — wie wir später noch eingehender zu untersuchen haben werden — erhebliche und sogar fundamentale Unterschiede auftreten können. Es lohnt sich darum, die elementaren Formeln (4a—6a) schon jetzt näher zu präzisieren. Wir denken uns dementsprechend  $\sigma$  auf ein kompaktes, *grobkristallinisches* Metallstück makroskopischer Abmessungen bezogen, für dessen spezifischen Widerstand wir schreiben wollen  $\sigma_{M_k}$ , worin  $M$  sich auf den **massiven** Charakter des beobachteten Stücks bezieht und  $k$  auf dessen **kristalline** Beschaffenheit. Bei gleicher Beschaffenheit, jedoch geringer Schichtdicke  $D$ , schreiben wir für den spezifischen Widerstand  $\sigma_{D_k}$  und erhalten im allgemeinen, statt (4a)

$$(IIa) \quad \sigma_{D_k} = \sigma_{M_k} \cdot \frac{\lambda_{M_k}}{\lambda_{D_k}},$$

---

1) Man hat später auch wohl andere Formeln vorgeschlagen (W. Planck, Phys. Ztschr. 15. S. 567. 1914; B. Pogany, ebenda 17. S. 251. 1916; S. Weber u. E. Oosterhuis, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 25. S. 606. 1916), aber diese würden im Rahmen dieses Abschnitts keine Veranlassung zu neuen Gesichtspunkten geben.

worin  $\sigma_{M_k}$  durch (Ia) bestimmt wird. Der Zusammenhang zwischen  $\lambda_{M_k}$  und  $\lambda_{D_k}$  wird dann — je nach dem Werte von  $D$  — entweder durch (5) oder durch (6a) bestimmt, wobei  $\lambda = \lambda_{M_k}$  und  $\lambda' = \lambda_{D_k}$ .

### c) Dünne Schichten feinkristallinen Materials

Es verdient ferner Beachtung, daß der spezifische Widerstand eines großen Metallstückes, das in **großkristalliner** Form vorliegt ( $\sigma_{M_{gk}}$ ), kleiner ist als bei einer **feinkristallinen** Form ( $\sigma_{M_{gk}} < \sigma_{M_{fk}}$ ). Im allgemeinen beträgt der Unterschied, welcher in dieser Beziehung bei regulären Metallen gefunden wird, nur einen geringen Prozentsatz. Im Falle des Wolframs jedoch kann man durch kaltmechanische Bearbeitung — was bekanntlich u. a. eine Strukturverfeinerung veranlaßt — bei  $0^\circ\text{C}$  eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes von 60 Proz. beobachten.<sup>1)</sup> Eine derartige Erhöhung kann man im Durchschnitt nur zum kleineren Teil Gitterstörungen in rein geometrischem Sinne zuschreiben.<sup>2)</sup> Unseres Erachtens wäre hier vor allem an eine Widerstandserhöhung auf den zahllosen Kontaktstellen zwischen den Kristalliten des feinkörnigen Materials zu denken.<sup>3)</sup> Man kann dann diese Erhöhung als Folge eines „Zusatzwiderstandes“  $\delta \cdot \sigma_{M_{gk}}$  auffassen, so daß:

$$(7) \quad \sigma_{M_{fk}} = \sigma_{M_{gk}} \cdot (1 + \delta),$$

worin  $\delta > 0$  ist und sich mit zunehmendem Bearbeitungsgrade einem Grenzwert nähert.

1) W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Ztschr. f. anorg. Chem. 128, S. 355. 1923.

2) W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Ztschr. f. anorg. Chem. 143, S. 259. 1925.

3) In den hier betrachteten Fällen sehr reiner Metalle kann man nicht an Kontaktfehler als Folge ungenügender Kohärenz denken, was schon aus dem Bruchbilde bei Überschreitung der Fließgrenze hervorgeht. Vielmehr muß man an große Übergangswiderstände, als Folge anomaler Anordnung in den Korngrenzen, denken, worauf in einer späteren Mitteilung eingegangen wird. Hier findet die angegebene Auffassung nur vorbehaltend Verwendung.

Für dünne Schichten müßte dann statt (IIa) geschrieben werden:

(IIIa)

$$\sigma_{D_{fk}} = \sigma_{M_{gk}} \cdot (1 + \delta) \cdot \lambda_{M_{gk}} / \lambda_{D_{gk}}$$

worin, falls  $D \leq \lambda$ :

(9)

$$\lambda_{D_{gk}} = D \left( \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \log \lambda_{M_{gk}} / D \right).$$

Die Einführung von  $\delta$  hätte sich auch vermeiden lassen. In diesem Falle sollten jedoch  $\lambda_{M_{gk}}$  und  $\lambda_{D_{gk}}$  in (IIIa) ersetzt werden durch  $\lambda_{M_{fk}}$  und  $\lambda_{D_{fk}}$ . Mit Rücksicht auf die geringen Werte von  $\delta$  wollen wir jedoch der Einfachheit halber und näherungsweise  $\lambda_{M_{gk}} = \lambda_{M_{fk}}$  setzen und mögliche Fehler durch eine passende Wahl der Größe von  $\delta$  korrigieren.

Denkt man sich die Zerteilung der Kristalliten immer weiter fortgesetzt, so läßt sich denken, daß im äußersten Falle eine Art unterkühlter Schmelze entsteht. Im allgemeinen ist das Verhältnis bezüglich des spez. Widerstandes zwischen einem grobkristallinen Metall und dessen Schmelze — im Falle eines guten Leiters — der Größenordnung nach etwa 2. Wir wollen dementsprechend schreiben

(8)

$$0 < \delta < 1,$$

während meistens  $\delta$  sehr klein sein wird.

#### d) Dünne Schichten feinkristallinen, porösen Materials

Es kann sich eine bedeutende Erhöhung des normalen Wertes für den spezifischen Widerstand dicker Metallschichten als Folge von *Porosität* ergeben. Selbstverständlich besitzt jedes feste Material makrokristalliner Abmessungen einen gewissen Porositätsgrad und sogar im Falle, daß beim Vergleich von zwei Probekörpern gleichartigen Materials dieselbe Dichte gefunden wird, kann immerhin Unterschied in der *Art* der Porosität vorhanden sein. Bei Metallen, die auf galvanostatischem Wege erhalten werden und mehr noch bei Metallen, welche im Hochvakuum bei niedriger Kondensationstemperatur sublimiert werden, hat man — teilweise auf Grund schon früher angegebener Tatsachen<sup>1)</sup>, worauf wir zurückkommen — auch bei dickeren Schichten eine bedeutende Porosität zu erwarten.

Dies wird besonders bei denjenigen Metallen von großer und bleibender Bedeutung werden können, deren Atome im

---

1) Vgl. Abhandlungen V—VIII.

festen (kondensierten) Zustande eine geringe Beweglichkeit besitzen, so daß eine Änderung in der Verteilung der „Lücken“ im Laufe der Zeit — wenigstens in Gebieten mäßiger Temperatur — ausbleibt. Man begegnet hier äußerst feinkristallinen, porösen Formen der festen Phase, wovon der spezifische Widerstand ( $\sigma_{M_{fk_p}}$ ) bei Zimmertemperatur ein Vielfaches des normalen Wertes betragen kann. So findet man für Platin bzw. Silber, nach Messungen von Weber und Oosterhuis (a. a. O.), etwa das Siebenfache bzw. 2,5 mal den normalen Wert. Für galvanostatisch niedergeschlagenes Nickel ergibt sich nach Moreaus Messungen<sup>1)</sup> an gealterten, dicken Schichten etwa das zweifache und für auf chemischem Wege hergestellte, gut haftende, gealterte Silberschichten, ebenfalls bei großer Dicke, noch etwa 1,6 mal den normalen Wert.<sup>2)</sup> Im allgemeinen wollen wir schreiben:

$$(10) \quad \sigma_{M_{fk_p}} = \sigma_{M_{gk}} (1 + \Delta),$$

oder für dünne Schichten:

$$(IVa) \quad \sigma_{D_{fk_p}} = \sigma_{M_{gk}} (1 + \Delta) \cdot \lambda_{M_{gk}} / \lambda_{D_{gk}},$$

worin, falls  $D \leq \lambda_{M_{gk}}$ , Gleichung (9) mit Beziehung auf  $\lambda_{D_{gk}}$  Anwendung findet, während bei Zimmertemperatur für  $\Delta$  gilt: etwa  $0,1 < \Delta < 9,3$ . Dagegen muß man, wenn  $D > \lambda_{M_{gk}}$ , Gleichung (IVa) mit (5) kombinieren.

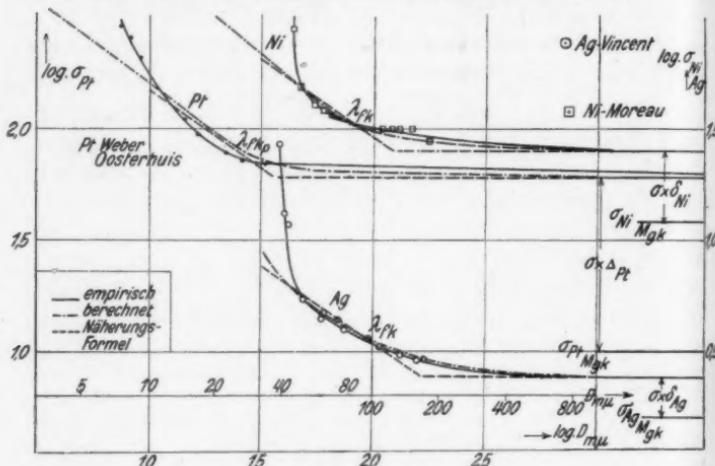
Da der Habitus dünner Metallschichten immer vom grobkristallinen Zustand abweicht — sowohl hinsichtlich der Korngröße als auch hinsichtlich der Porosität — wird erst durch Formel (IVa) Gelegenheit geboten, die Theorie der Beeinflussung der freien Weglänge durch die Schichtdicke, am Experiment zu prüfen. Nur ist das dazu geeignete Beobachtungsmaterial spärlich, u. a. weil in den meisten Fällen die Bestimmung der Schichtdicke viel zu wünschen läßt. Indessen zeigt doch Fig. 1 für Silber und Nickel, innerhalb des Gebietes  $\infty > D > 0,5 \lambda_{M_{gk}}$ ,

1) G. Moreau, Journ. de phys. (3) 10. S. 478. 1901.

2) Vgl. auch G. Vincent, Ann. de chim. et phys. (7) 19. S. 424. 1900.

3) Im Gegensatz zur Größe  $\delta$  des vorangehenden Abschnitts unter c kann der Korrekturterm  $\Delta$  hier also größere Werte erreichen. In diesem Falle wird eine nähtere Beziehung zwischen  $\lambda_{M_{gk}}$ ,  $\lambda_{M_{fk_p}}$  und  $\lambda_{D_{fk_p}}$  erwünscht, worauf wir später zurückkommen.

eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Abweichungen bleiben für Silber und Nickel sogar innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenzen!)



Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke bei kohärenten Silber-, Nickel- und Platin-Schichten.

Fig. 1<sup>2)</sup>

Für den Fall des Silbers hat Vincent bei auf nassem Wege sorgfältig dargestellten, gut haftenden Schichten, welche mindestens acht Tage alt und glänzend waren, festgestellt, daß der auf unendliche Dicke extrapolierte, spezifische Widerstand  $\sigma_{M_{fk_p}} = 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  betrug.

Aus Formel (IVa) geht im Zusammenhang mit (9) hervor, daß für  $D = l_{M_{gk}}$  ein 1,33 mal so großer Widerstand erwartet werden soll. Das Experiment ergibt, daß dies bei  $D = 100 \text{ m}\mu$  der Fall ist, welche Zahl mit dem Wert übereinstimmt, worauf schon 1907 Rubens und Ladenburg schlossen bei lichtelektrischen Versuchen an Goldfolien. Auch weicht unsere Zahl, der Größenordnung nach, nicht viel ab von

1) Die Beobachtungsfehler sind jedoch beim Nickel verhältnismäßig groß.

2) Die Neigung der Kurven in dieser Figur ist größer als in folgenden graphischen Darstellungen, wo (des verfügbaren Raumes wegen) den Ordinaten eine von den Abszissen verschiedene Größe des Maßstabes gegeben ist, obwohl die Art des Maßstabes in dieser Mitteilung immer ein logarithmischer bleibt.

Sommerfelds vor kurzem auf theoretischer Grundlage für das normale, kompakte Silber auf etwa  $52 \text{ m}\mu$  geschätzten  $\lambda$ -Wert.<sup>1)</sup>

In gleicher Weise findet man aus Moreaus Messungen für Nickel:  $\lambda_{Mgk} = \text{etwa } 80 \text{ m}\mu$ ,  $\sigma_{Mfk_p} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm cm}$ . Das Verhältnis  $\lambda_{Ni}/\lambda_{Ag}$  ist nicht unwahrscheinlich mit Rücksicht darauf, was sich aus anderen Gründen erwarten läßt, jedoch wohl etwas zu klein (vgl. dazu S. 803 unten, Fußnote).

Bei Platin ist aus Gründen, welche später klargestellt werden sollen, die Übereinstimmung zwischen den nach (IVa) und (9) berechneten Kurvenverlauf und der Beobachtung nicht schön, aber doch noch einigermaßen befriedigend, falls substituiert wird:  $\lambda_{Mgk} = 25 \text{ m}\mu$ ,  $\sigma_{Mfk_p} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm cm}$ . Die Strecke genügender Übereinstimmung läuft hier von  $D = 126 \text{ m}\mu$  bis  $D = 10 \text{ m}\mu$ , wobei sich der spezifische Widerstand von  $6 \cdot 10^{-5}$  bis zu  $18 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  ändert. Auf das Verhältnis  $\lambda_{Pt}/\lambda_{Ag}$  kommen wir später noch ganz kurz zurück (vgl. S. 802). Hier sei nur erwähnt, daß dieses Verhältnis hinsichtlich der Größenordnung übereinstimmt mit dem, welches sich aus Pattersons Messungen von Leitfähigkeitsänderungen im magnetischen Felde ableiten läßt. Bezüglich der Fig. 1 berücksichtige man schließlich, daß der Ordinatmaßstab für Platin zur linken Seite angegeben ist und sich vom für Ni und Ag benutzten Maßstabe (rechts angegeben) unterscheidet.

Obwohl die Kurven der erwähnten Metalle sich gemäß Fig. 1 auf verschiedenen Niveaus befinden, zeigen sie einen auffallend gleichartigen Verlauf. Durch Substitution von (9) in (IVa) und Differenzieren kann man leicht finden, daß der Neigungswinkel im logarithmischen Diagramm, wo  $D \leq \lambda_{Mgk}$ , immer bestimmt wird durch:

$$(11) \quad - \left( 1 - \frac{1}{3,5 + 2,3 \log \lambda_{Mgk}/D} \right),$$

so daß ein Winkel von  $135^\circ$  niemals überschritten wird. Auf der Strecke, wo für  $D \leq \lambda_{Mgk}$  die theoretischen und experimentellen Ergebnisse stimmen, zeigt der Tangentenwinkel nur geringe Variabilität; im Mittel beträgt dessen Tangens etwa  $-0,7$ . Wir wollen darum näherungsweise schreiben:

$$(IVA) \quad \underline{\log \sigma_{Dfk_p} = \varrho \log D + K},$$

worin — falls  $D$  in Millimikron ( $\text{m}\mu$ ) angegeben wird —  $\varrho \sim -0,7$

1) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 24. 1928.

und  $K \sim -3$ .<sup>1)</sup> Dementsprechend hat  $K$  die Bedeutung des Logarithmus vom spezifischen Widerstande im (nicht realisierbaren) Falle, daß sich der einfache lineare Zusammenhang, welcher in (IVa) seinen Ausdruck findet, bis zu  $D = 1 \text{ m}\mu$  handhaben würde. Einführung der angegebenen Zahlenwerte in (IVa) ergibt:

$$(IVB) \quad \underline{\log \sigma_{D_{fk}p} = -0,7 \log D - 3}$$

(näherungsweise gültig bei Zimmertemperatur und atm. Druck.)

Es wird sich ergeben, daß Beziehungen ähnlicher Form, jedoch mit typisch abweichenden  $\rho$ - und  $K$ -Werten, immer auch auf denjenigen anderen Gebieten metallischer Leitung in Metallfolien eine angenäherte Gültigkeit besitzen, wo sich ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Gefüge angeben läßt. Es sei darum schon jetzt darauf hingewiesen, daß der spezifische Widerstand eines grobkristallinen, kompakten Metalles, welcher bekanntlich bei gegebener Temperatur und bestimmtem Druck konstant ist, auch folgenderweise angedeutet werden kann:  $\log \sigma_{M_{fk}} = \rho \log D - K$ , worin  $\rho = 0$  und  $K$  für gute Leiter unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa  $-5$  (für Ni, Pt, W...) bis  $-6$  (Ag, Cu...) beträgt. Wir wollen darum schreiben:

$$(IB) \quad \underline{\log \sigma_{M_{fk}} = 0 \log D - 5,5.}$$

Gleichfalls gilt näherungsweise, im Zusammenhang mit den unter  $b$  und  $c$  genannten Zahlen (bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck):

$$(IIB) \quad \underline{\log \sigma_{M_{fk}} = 0 \log D - 5}$$

und

$$(III B) \quad \underline{\log \sigma_{M_{fk}} = 0 \log D - 4.}$$

Der Leser findet die mit den Näherungsformeln (IB—IVB) übereinstimmenden Geraden in Fig. 1 angegeben. Obwohl die Hauptsachen dadurch annähernd richtig wiedergegeben werden, läßt sich doch die Überlegenheit der exakteren Formeln (5), (9) und (IVa) nicht ableugnen.

Vergleicht man die Näherungsgleichungen (IB—IIIB)

1) Für Silber würde  $K \sim -4$  gelten.

miteinander und mit (IVB), so zeigt sich also eine Reihe immer stärker negativ werdende  $K$ -Werte und am Ende eine geringfügige Änderung des Faktors  $\varrho$ . Diese Erscheinung werden wir immer zurückfinden: *Vor allem reagiert K stark und charakteristisch auf Gefügeänderungen eines metallischen Leiters.*

#### e) Dünne Schichten eines semikristallinen Metalles

Ein Versuch eine Prüfung ähnlicher Art mit Wolfram vorzunehmen stößt auf zwei Schwierigkeiten. Erstens gibt es hier nicht zuverlässige Messungen bei Schichtdicken zwischen 20 und 10 000  $m\mu$ , zweitens beziehen sich die Widerstandsmessungen von S. Weber und E. Oosterhuis — sowie die unserigen — auf ein im Hochvakuum auf einer Glasunterlage etwa bei Zimmertemperatur erhaltenes *Sublimat*. Die Versuchsergebnisse<sup>1)</sup> weisen darauf hin, daß es dabei sogar im Falle großer Schichtdicken nicht ohne weiteres erlaubt ist, eine in überwiegendem Maße geordnete Struktur des Metallkondensats vorauszusetzen. Sogar im Falle die Annahme einer geordneten Gitterstruktur für dicke Folien statthaft sein sollte, haben wir übrigens gezeigt<sup>1)</sup>, daß der Ordnungsvorgang in dünnen Schichten sich bei mäßiger Temperatur nicht, oder nur in geringem Grade, durchzusetzen vermag. *In dieser Hinsicht sind also dünne und dicke Schichten ungenügend vergleichbar. Dementsprechend existiert ein Unterschied, dem die bisher abgeleiteten Formeln völlig ungenügend Rechnung tragen, so daß man auf Abweichungen gefaßt sein muß.* Wir werden dementsprechend die Folgen einer teilweise ungeordneten und zugleich porösen Struktur dünner refraktärer Schichten zu betrachten haben. Für ein derartiges Material wollen wir dabei die Bezeichnung *semi-kristallin-porös* (abgekürzt  $sk_p$ ) benutzen.

Versuchen wir aber vorläufig die Rechnung in ähnlicher Weise wie zuvor durchzusetzen und führen wir dazu z. B. ein:  $\lambda_{M_{gk}} = \lambda_{M_{fk}} = 50 m\mu$ , während wir für  $\sigma_{M_{sk_p}}$  den nur schätzungsweise (aus den bekannten Daten auf  $D = \infty$ ) extrapolierten Wert  $5 \cdot 10^{-5}$  Ohm cm ansetzen wollen. In Analogie mit (IVA) können wir schreiben:  $\sigma_D = 5 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda_{M_{gk}} / \lambda_{D_{gk}}$  und weiter (8) anwenden. Graphisch ergibt sich dann ein Bild, wie durch

<sup>1)</sup> Abh. II, III, VII—IX.

Kurve IV, Fig. 2 (S. 805 unten) wiedergegeben wird. Man sieht daraus deutlich, erstens eine von Anfang an mit abnehmender Schichtdicke wachsende Abweichung, während zweitens die empirische Kurve unterhalb etwa  $D = 2 \text{ m}\mu$  sehr stark aufwärts abbiegt, worauf in § 3 unten zurückgekommen wird.

Wir wollen jetzt zusehen, ob die zuerst genannte Abweichung sich durch Berücksichtigung von Konsequenzen zunehmender Unordnung beseitigen läßt. Im zutreffenden Falle werden wir dann schließen müssen, daß diese Konsequenzen sogar für dicke Schichten nicht außer acht gelassen werden dürfen. Freilich weist schon der gerade benutzte, hohe Substitutionswert für  $\sigma_{M_{sk_p}}$  (der ja etwa zehnmal so groß ist wie der  $\sigma$ -Wert für kompaktes, grobkristallines Wolfram) darauf hin. Übrigens bemerken wir — unter Hinweis auf unsere diesbezüglichen Ausführungen in der vorigen Abhandlung — daß eine das Leitvermögen sehr merklich beeinträchtigende Porosität<sup>1)</sup>, sogar auf längere Dauer vorhanden sein kann und um so weniger beseitigt sein wird, auf je kräftigeren Widerstand der Aggregationsvorgang und der Kristallisationsprozeß stoßen.<sup>2)</sup> Man findet hier in dickeren Schichten einen metastabilen Zustand, worin neben geordneten Teilen auch ungeordnete vorkommen, oder Bausteine mit weniger geordnetem Gitterverband, als normalerweise der Fall ist.<sup>3)</sup>

Es erscheint erst jetzt unumgänglich, etwas tiefer auf die Ursachen einzugehen, welche im Metallinnern zur Begrenzung der freien Weglänge der Leitungselektronen Veranlassung geben. Wir sind der Meinung, daß beim vorhandenen Tat-

1) Welche in der ungeordneten Schicht vorhanden ist. Vgl. § 4 der vorangegangenen Abhandlung. Diese Zeitschrift, [5] 10. S. 658. 1931.

2) Selbstverständlich kann der Kristallisationsvorgang — falls zu weit durchgeführt — auch das Auftreten eines Mindestwertes des Widerstandes veranlassen (vgl. Abhandlung VII), worauf mit der Zeit eine Zunahme folgt. Diesen Fall dürfen wir jedoch bei dicken Wolfram-schichten wohl außer Betracht lassen.

3) Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch die 1917 von uns veröffentlichten Versuche betreffs irreversible Leitfähigkeitsänderungen bei verhältnismäßig dicken Metallschichten (Abb. III), welche bei etwa  $-185^\circ$  gebildet auf Zimmertemperatur gebracht wurden. Diese Änderungen sind bei Wolfram geringfügiger als bei Platin und hier wieder um vieles kleiner als bei Silber.

sachenmaterial diejenige Auffassung am besten paßt, wobei der Vorgang einer freien Elektronenbewegung im Metalle als ein äußerst subtiler Prozeß<sup>1)</sup> betrachtet wird, der u. a. gestört wird, wenn statt eines vollkommenen, regelmäßigen Gitters eine ungeordnete Lagerung der Ionen und Atome vorherrscht. Diese Störung hat in diesem Zusammenhang die Bedeutung einer Abkürzung der freien Weglänge, welche sich fügt zur schon berücksichtigten Beeinträchtigung von  $\lambda$  als Folge einer abnehmenden Schichtdicke des Probekörpers. Machen wir also die Annahme, daß mit abnehmender Schichtdicke Unordnung und Porosität zunehmen, so kann es schon qualitativ klar sein, daß der zuvor berechnete Verlauf (Kurve IV, Fig. 2) immer mehr bei den Widerstandsmessungen zurückbleibt. Es sei hinzugefügt, daß wir uns im folgenden P. Lenard<sup>2)</sup> C. Benedicks<sup>3)</sup>, P. Bridgman<sup>4)</sup> und anderen Autoren in der Auffassung anschließen, daß eine ernsthafte Störung in der subtilen, freien Bewegung des Leitungselektrons vor allem zu befürchten ist, wo es bei seiner Bewegung im Metallinnern auf anormale Lücken stößt.

In die Diskussion der vorigen Seite wurde ein  $\lambda$ -Wert von  $50 \text{ m}\mu$  eingeführt, während das Ergebnis der Wahrscheinlichkeitsrechnung, welches in § 4 der vorangegangenen Abhandlung abgeleitet wurde, darauf hinweisen, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Wolframsublimat, um irgendwo auf einer Strecke von  $50 \text{ m}\mu$  nicht eine anormale Lücke zu zeigen, praktisch null ist. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß auch kompaktes, grobkristallinisches Wolfram nicht ohne Baufehler ist. Besonders die Smekalschen Untersuchungen<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß der

1) Diese Auffassung erscheint unumgänglich, wenn man sich überlegt, daß die elektrischen Felder der Atome und Ionen im dichten Materiale übereinander schneiden, und daß die Bewegungsmöglichkeit der freien Elektronen nur klein sein kann. Eine Begünstigung der Verwirklichung spezieller und subtiler Verhältnisse kann also nicht entbehrlich werden. Daraufhin weist auch die bekannte Tatsache, daß bei Supraleitung in der Nähe des Sprungpunktes u. a. schon eine ganz geringfügige Temperaturänderung genügt, um dem supraleitenden Zustande ein Ende zu bereiten.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**. S. 243. 1905.

3) C. Benedicks, Ann. d. Phys. **55**. S. 103. 1918.

4) P. Bridgman, Phys. Rev. **9**. S. 269. 1917; **17**. S. 161. 1921.

5) Phys. Ztschr. 1925 und folgende Jahre, sowie in Wien. Anz., Ztschr. f. techn. Physik, Ztschr. f. phys. Chem., Ztschr. f. Elektrochemie usw.

Zustand eines Kristalles — nicht nur im Kristallitenagglomerat, sondern auch als Einkristall — ziemlich weit vom Zustande des idealen Gitterbaues entfernt ist. Man muß das Vorhandensein einer Unmenge kleiner Bausteine mit im überwiegenden Maße geordneter Struktur berücksichtigen, wobei der Kristall von allerfeinsten Poren durchkreuzt wird. Wir sind darauf nicht früher eingegangen und brauchten diesen Verhältnissen auch nicht großes Gewicht beizulegen — mit Bezug auf eine Beeinflussung der freien Weglänge von Leitungselektronen — weil die grobkristallinen, guten metallischen Leiter normalerweise eine genügend große Kohärenz in und zwischen den Kristallen aufweisen. Letzteres ist auch darum bemerkenswert, weil die Oberfläche der sich innigst berührenden Korngrenzen verhältnismäßig nicht einmal sehr groß ist. Es findet sich aber meistens — sowohl im grob- als im feinkristallinen Materiale — dermaßen „Brückenbildung“ vor, daß die Leitungselektronen verhältnismäßig leicht Störungen umgehen können. Der Einfluß der erwähnten amikroskopischen Poren im geordneten Ganzen bleibt dadurch von nur untergeordneter Bedeutung. Diese Folgerung wird auch durch den meistens nur geringfügigen Unterschied in Leitfähigkeit zwischen Einkristallen und polikristallinem Material guter regulärer Leiter bestätigt.

Das Ergebnis ändert sich jedoch allmählich, falls man einem zunehmenden Grad der Unordnung des Gitters Rechnung zu tragen hat und außerdem die Zahl und die Bedeutung der Poren zunimmt. Dies ist gerade dasjenige, worauf Rücksicht zu nehmen ist, falls man sich in Fig. 2 dem Zweige V entlang nach der linken Seite bewegt. Es ist klar, daß Wolfram in dieser Hinsicht nicht ein vereinzeltes Beispiel darstellt; ähnliches, wenn schon möglicherweise in geringerem Grade, wird man auch bei anderen refraktären Metallen begegnen. Tatsächlich ergab sich auch schon bei im Hochvakuum sublimierten Platin ein abnormal großes Verhältnis zwischen dem auf unendliche Schichtdicke extrapolierten spezifischen Widerstand und dem für das normale, kompakte und grobkristalline Platin bekannten Wert. Hier wurde auch schon eine etwas weniger befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung [nach Formel (IV a) kombiniert mit (5) und (9)] und Beobachtung gefunden, als bei Silber und Nickel unter übrigens vergleichbaren Umständen festgestellt werden konnte. Damit hängt auch zusammen, wie nachträglich bemerkt sei, daß wir beim Platin schon für ziemlich dicke Schichten eine freie Weglänge einführten, die im Verhältnis zum für Silber gewählten Wert auffallend klein ist. Ähnliches wird sich beim Wolfram stärker auswirken können.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß man im jetzt zu untersuchenden Falle nicht mehr mit einer Abkürzung von der freien Weglänge  $\lambda$  in einer Richtung zu rechnen hat — wie das bei der in den vorangegangenen Abschnitten betrachteten Verringerung der Schichtdicke der Fall war — sondern in allen Richtungen des Raumes. Dies hat zur Folge, daß schon

eine kleine Abnahme der mittleren „Raumstrecke“ ( $D_r$ ) zwischen den Störungsstellen — falls diese Strecke von der Größenordnung  $\lambda$  wird — den Wert der freien Weglänge merklich beeinflußt und in beschleunigtem Maße, falls eine Verringerung von  $D_r$  sich weiter durchsetzt. Im Gegensatz mit der Schichtdicke  $D$  schreiben wir hier  $D_r$  — eine Raumstrecke — welche, falls sie nur in einer Richtung wirksam sein würde, zu einer ähnlichen Korrektur führen mußte, als seitens Thomson für abnehmende Werte der Schichtdicke  $D$  vorgeschlagen worden ist. Wollte man diese Wirkung amikroskopischer Störungsstellen auch zur Erklärung der Tatsachen anführen, daß der spezifische Widerstand sehr dicker Metallsublimate — im Verhältnis zum Werte des kompakten, grobkristallinen Materials — beim Wolfram so viel größer ist als bei Silber und Nickel<sup>1)</sup>, so wäre dazu schon der Ansatz genügend, daß in den dicken Wolframschichten  $D_r = 0,6 \lambda_{M_{gk}}$ . Dieser  $D_r$ -Wert könnte natürlich wiederum nur den Sinn eines statistischen Mittelwertes besitzen, dessen Bedeutung im gegebenen Beispiel so aufgefaßt werden kann, daß es sogar in dicken Schichten im allgemeinen nicht mehr möglich ist, irgendeine gerade Linie von der Grenze einer Lücke zu ziehen, ohne im Durchschnitt in einer Entfernung von  $0,6 \lambda_{M_{gk}}$  — d. h. in unserem Falle etwa  $30 \text{ m}\mu$  — wieder einer „fatalen“ Lücke zu begegnen. Mit Rücksicht auf die in § 4 der vorangehenden Abhandlung erzielten Ergebnisse mag diese Strecke noch sehr groß erscheinen. Aber besonders in dicken Schichten muß man — wie schon im letzten kompreß gedruckten Abschnitt näher angegeben — dem Faktor eines „Brückengefüges“ Gewicht beilegen, wobei also Leitung entlang Umwege ermöglicht

---

1) Das Verhältnis von  $\sigma$ , bei auf nassem Wege hergestelltem Silber (vgl. Vincent's Bestimmungen a. a. O.) zum kompakten grobkristallinen Edelmetall ist etwa 1,6; bei Nickel ist das entsprechende Verhältnis etwa 2. Falls die Ag-Schicht durch Sublimation im Hochvakuum hergestellt wird (Kondensation bei Zimmertemperatur) und die erhaltenen  $\sigma$ -Werte auf unendliche Schichtdicke extrapoliert werden, wird das Verhältnis zu  $\sigma_{M_{gk}}$  etwa 2,5. Dementsprechend könnte man für dickes im Vakuum enthaltenes Nickelsublimat einen dreimal größeren  $\sigma$ -Wert als  $\sigma_{M_{gk}}$  schätzen. Bei  $W$  ist dies Verhältnis jedoch etwa 10.

wird, indem sich die Leitungselektronen zu „Abbiegung“ ohne erheblichen Energieverlust befähigt zeigen.

Im Anschluß an Formel (9) kann man im allgemeinen ableiten, daß — falls  $\lambda_{M_{fk}} \geq D_r > D \geq \lambda_{M_k}$  — gelten wird:

$$(Va) \quad \sigma_{D_{skp}} = \sigma_{M_{gk}} \cdot \frac{\lambda_{M_{fk}}}{\lambda_{D_{skp}}} \sim \sigma_{M_{fk}} \cdot \frac{\lambda_{M_{gk}}}{\lambda_{D_{skp}}},$$

während

$$(12) \quad \frac{\lambda_{D_{skp}}}{\lambda_{M_{gk}}} = \left( \frac{D_r}{\lambda_{M_{gk}}} \right)^2 \cdot \left\{ \left( \frac{3}{4} \right)^2 + \frac{3}{8} \log \frac{\lambda_{D_{gk}}}{D_r} \right\}.$$

Diesen Gleichungen entspricht Kurve V in Fig. 2.<sup>1)</sup>

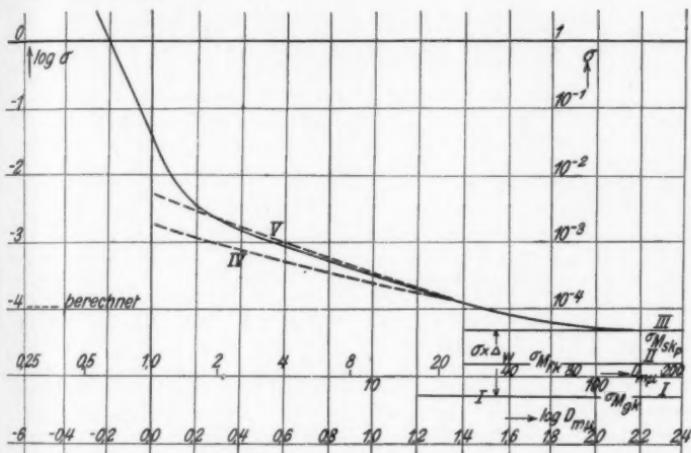
Es ist auch diesmal möglich das Ergebnis annähernd durch eine lineare logarithmische Beziehung folgender Form wiederzugeben:

$$(VA) \quad \log \sigma_{skp} = -1,2 \log D - 2,3.$$

Bei Betrachtung der Fig. 2 kann es auffallen, daß eine scharfe Abweichung der Beobachtungen, sei es von IV, sei es von V, erst bei sehr niedrigen Schichtdicken auftritt. Der jetzt erzielte Anschluß zwischen Rechnung und Beobachtung bezieht sich also beim Wolfram auf ein größeres Intervall der Schichtdicke, als sich bei mehr beweglichen Metallen wie Ag,

1) Hierbei wurde z. B. in die angegebenen Formeln eingeführt:  $D = 1,4 \text{ m}\mu$ ,  $D_r = 5 \text{ m}\mu$ ;  $D = 2 \text{ m}\mu$ ,  $D_r = 7,5 \text{ m}\mu$ ;  $D = 31 \text{ m}\mu$ ,  $D_r = 31 \text{ m}\mu$ . Im ersten Falle wird also angenommen, daß das Leitungselektron im Durchschnitt nach Zurücklegung von 20 Atomabständen (vom Bahnanfang in jeder Richtung geradlinig gemessen) einer unüberwindlichen Lücke begegnet. Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch den folgenden Paragraph, wo sich u. a. ergeben wird, daß  $D_r$  bei noch niedrigeren Schichtdicken schleunigst abnimmt. Die soeben genannten Zahlen sind natürlich teilweise willkürlich und sollen nur dem Zweck dienen, einen Eindruck vom allgemeinen, damit im Zusammenhang stehenden Verlauf zu geben. Falls jedoch — z. B. infolge einer Änderung in der Wahl der Temperatur — Abweichungen im Schichtgefüge auftreten, können sich erhebliche Änderungen vom berechneten Verlauf ergeben. Es sei schließlich noch erwähnt, daß sich Kurve IV (Fig. 2) aus (9), kombiniert mit Formeln (10) und IVa, ergibt, wobei  $\lambda_{M_{gk}} = \lambda_{M_{fk}}$  gesetzt wurde.

Ni oder sogar Pt ergab. Hierauf kommen wir in einer folgenden Mitteilung zurück.



Verschiebung vom theoretisch berechneten Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke bei Berücksichtigung des semikristallinen Charakters von bei niedriger Temperatur gebildeten, refraktären dünnen Metallschichten (IV geht über in V).

Fig. 2

#### f) Übersicht und vorläufige Diskussion

Die bis jetzt erzielten Ergebnisse zusammenfassend, können wir — der Fig. 2 entsprechend — die bedeutendsten Beziehungen zwischen Leitvermögen und Schichtdicke dünner Metallfolien schematisch folgenderweise angeben:

a) Für das massive, grobkristalline Metall:

$$(I\text{W}) \quad \log \sigma_{M_{gk}} = 0 \log D - 5,3 .$$

b) Für das massive, feinkristalline Metall:

$$(II\text{W}^1) \quad \log \sigma_{M_{fk}} = 0 \log D - 4,8 .$$

c) Für das massive, semikristalline, poröse Metall:

$$(III\text{W}^2) \quad \log \sigma_{M_{skp}} = 0 \log D - 4,3 .$$

1) Für W geschätzt; der Widerstand des kaltbearbeiteten Wolframs nähert sich dem angenommenen Wert.

2) Für W mittels Extrapolation nur roh geschätzt.

d) Für eine dünne, refraktäre Metallschicht, wobei  $D_r \gg D \leq \lambda_{M_k}$ :

$$(IVW) \quad \log \sigma_{D_{rskp}} = -0,7 \log D - 2,8$$

(weicht jedoch von der Beobachtung beim Wolfram ab).

e) Für eine dünne, refraktäre Metallschicht, wobei

$$\lambda_{M_k} \geq D_r > D \leq \lambda_{M_k}:$$

$$(VW) \quad \log \sigma_{D_{rskp}} = -1,2 \log D - 2,3.$$

Die in diesen Formeln vorkommenden Zahlenwerte sind für Wolframschichten — bei Zimmertemperatur im Hochvakuum gebildet, sowie gemessen — annähernd zutreffend, aber weichen für passend gewählte Schichtdickeintervalle auch nicht viel von Substitutionswerten ab, die für andere refraktäre Metalle Geltung haben.

Dementsprechend kann behauptet werden, daß die graphische Darstellung der  $\sigma$ - $D$ -Funktion dünner, refraktärer Metallsublimate auf der Strecke (Intervall)  $D = \infty$  bis  $\lambda_{M_k} \geq D_r > D < \lambda_{M_k}$  und bei Zimmertemperatur hauptsächlich aus zwei Zweigen besteht, welche durch Formeln vom Typus II und IV bzw. III und V, bestimmt werden. Auf die hierbei für IV angegebene untere Grenze von  $D_r$

$$\left( D \ll D_r; \text{ z. B. } D \leq \frac{1}{2D_r} \right),$$

welche nur teilweise mit schon angedeuteten Überlegungen zusammenhängt, werden wir jedoch noch später auf allgemeinerer Grundlage zurückkommen. Für die freie Weglänge  $\lambda_{M_k}$  der Leitungselektronen in kompakten, kristallinen Metallen ist im allgemeinen ein Wert einzusetzen, der 100 oder mehr Atome umfaßt.

Es sei außerdem bemerkt, daß die Reihenfolge der Gl. (I—V) der Gesetzmäßigkeit entspricht, daß der spezifische Widerstand  $\sigma$  mit dem Energieinhalt der betrachteten Schicht zunimmt. Dies stimmt vollkommen mit dem  $\sigma$ -Verhalten bei gutleitenden, kompakten Metallen überein, z. B. bei Erhöhung der Temperatur, oder bei mechanischer Bearbeitung. Bei den dünnen Schichten kann es sich aber um sehr große  $\sigma$ -Werte handeln; liegt doch der den Beobachtungen entsprechende „Endpunkt“ der Kurve, welche sich noch mit (VW) deckt, bei einem tausendfach höheren Widerstandsniveau als für das kompakte Wolfram bei Zimmertemperatur gilt. Man kann daraus ersehen, daß es uns schon gelungen ist, ein gutes Stück vom anormalen Verhalten dünner (Wolfram-) Schichten zu deuten.

In dieser Übersicht fehlt eine Formel, die Gl. (5) entspricht. Dies hängt teilweise mit der Tatsache zusammen, daß die logarithmische  $\sigma$ - $D$ -Linie, die bei graphischer Darstellung Gl. (5) entspricht (Strecke  $\infty > D > \lambda_{M_k}$ ) nur eine geringe Neigung zeigt. Vor allem aber haben wir den Umstand berücksichtigen wollen, daß, falls  $D > D_r$ , die Größe  $D_r$  an Stelle von  $D$  eingesetzt werden muß. Dann wird bei

wachsender Schichtdicke schon von der Schichtdicke ab, wobei  $D_r$  unverändert bleibt, eine Änderung des spezifischen Widerstandes ausbleiben. Man kann dem hinzufügen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß  $D_r$  den  $\lambda_{M_k}$ -Wert übersteigt, mit Rücksicht auf die Struktur und Textur der dünnen refraktären Metallschichten bei Zimmertemperatur recht gering ist. Unter diesen Umständen wird also die  $\sigma$ - $D$ -Kurve bei zunehmender Schichtdicke viel früher einem konstanten Niveau Folge leisten, als nach (5) zu erwarten wäre. Diese Folgerung kann man tatsächlich an zuverlässigen Beobachtungen bei Platin und Silber bestätigen.

Wir legen dem Ergebnis einer verhältnismäßig großen freien Weglänge der Leitungselektronen in kompakten, grobkristallinen Metallen um so mehr reellen Wert bei, als wir davon auch bei den weiteren Ausführungen — wie sich ergeben wird — noch Nutzen ziehen werden. Schon jetzt aber dürfte behauptet werden, daß sich eine theoretische Konstruktion der gegebenen graphischen Darstellungen als größtenteils unmöglich zeigen würde, falls die Auffassung einer freien Weglänge verwerflich wäre oder  $\lambda_{M_k}$  z. B. beim Silber — statt von einer Größenordnung zu 100  $m\mu$  — nur etwa gleich 1  $m\mu$  sein würde. Es scheint uns außerdem, daß verwandte Überlegungen über eine unter Umständen eintretende Beeinträchtigung der freien Weglänge auch für eine weitere Deutung des Matthiessenschen Gesetzes<sup>1)</sup> von Bedeutung sein könnten, dessen Gültigkeitsbereich in den letzten Jahren immer mehr Ausdehnung erhalten hat, wie z. B. auf dem Gebiete der Metallbearbeitung.<sup>2)</sup> Wir müssen jedoch dieses Gebiet — das mit den Überlegungen Höjendahls<sup>3)</sup> und Borelius<sup>4)</sup> zu verknüpfen wäre — der Raumbeschränkung wegen weiter ruhen lassen.

**§ 3. Der sich jäh aufwärts bewegende Zweig im logarithmischen  $\sigma$ - $D$ -Diagramm für amorphes und semikristallines Wolfram, somit für andere refraktäre Metallschichten mit übereinstimmendem Gefüge**

**A. Wolfram bei Zimmertemperatur**

**a) Einleitende Bemerkung**

Für Wolframschichten, welche dünner als etwa 1,5  $m\mu$  sind — und durch vorsichtige Sublimation im Hochvakuum bei Zimmertemperatur erhalten — kann ein *jäher Anstieg* der Kurve des spezifischen Widerstandes ( $\sigma$ ) als Funktion der Dicke ( $D$ ) beobachtet werden. Der  $\sigma$ -Wert steigt bei Zimmer-

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **102**. S. 428. 1888; **10**. S. 190. 222. 1860.

2) P. W. Bridgman, Phys. Rev. [2] **17**. S. 186. 1921; W. Geiss u. J. A. M. v. Liempt, Ztschr. f. anorg. Chem. **143**. S. 259. 1925.

3) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**. S. 349. 1924.

4) G. Borelius, Ann. d. Phys. **77**. S. 109. 1925.

temperatur, innerhalb einer Verringerung der Schichtdicke von nur  $1 \text{ m}\mu$ , von etwa  $10^{-2}$  auf etwa  $10^3 \text{ Ohm cm}$  an! Aus Abhandlung IX wissen wir, daß man es im jetzt betrachteten Gebiete mit amorphem Wolfram zu tun hat, welches mit einem außerordentlichen Ausmaß der Porosität behaftet ist, wie a. a. O. mittels Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gezeigt wurde. Dort ist auch auf den Einfluß hingewiesen, welchen dieser Umstand auf die freie Elektronenzahl ausüben muß, die pro Volumeneinheit zur Verfügung steht.

Im folgenden sei diese Grundlage genauer betrachtet und versucht, die Frage zu beantworten, ob die mit dem gegebenen Zustande des Kondensats verbundenen Konsequenzen zur Deutung des oben erwähnten Anstieges von  $\sigma$  ausreichen. Dazu fangen wir mit einer Erörterung von Porositätsfragen an.

b) Flächenporosität, „schematische“ Porosität,  
Raumporosität

Wir beziehen uns auf die früher<sup>1)</sup> gegebene Formel:

$$(13) \quad x = \frac{A^b}{b!} \cdot e^{-A},$$

worin  $\frac{1}{e} = 0,368$  und  $x$  der Teil der Wand vorstellt, der von einer Schicht von  $b$ -facher Dicke des refraktären Metallsublates bedeckt ist, nachdem die Wand — auf der in einer monoatomaren Schicht dichtester Packung  $n$ -„Stellen“ vorkommen — insgesamt von  $An$ -Atomen getroffen wurde.<sup>2)</sup> Mit Hilfe dieser Formel kann man auf verschiedene Weise einen Eindruck bezüglich des Ausmaßes der Porosität dünner Schichten erhalten. Wir lassen hier beispielsweise einen der gangbaren Wege folgen.

1) Rec. d. Trav. chim. d. Pays. Bas. April 1931; Ann. d. Phys. [5] 10. S. 655. 1931.

2) Diese Formel gilt für den idealisierten Fall „senkrechter Stapelung“ unter Voraussetzung, daß die Atome aus dem verdünnten Dampf beim Aufprallen sowohl mit der Wand — die glatt, hart und „neutral“ gedacht wird — als auch mit dem bereits gebildeten Kondensat sofort und bleibend auf den Treppenpunkten haften bleiben. Es sei weiter daran erinnert, daß  $n$  von der Anzahl „Stellen“ einer vergleichbaren Netzebene im kompakten Metall verschieden ist (vgl. auch Abschnitt C unten). Vorläufig wird aber, auch bei wechselnden  $A$ -Werten,  $n$  als konstant betrachtet.

*Beispiel:* Für den Fall  $A = 3$  findet man gemäß (13) das in der Tab. 1 mitgeteilte Ergebnis.

Tabelle 1

Besetzungsdichte (Stapelung) einer Unterlage nach Formel (13) für $A = 3$		
Unbedeckter Wandteil . . . . .		0,050
Einfach bedeckter Teil . . . . .		0,15
Doppelt bedeckter Teil . . . . .		0,223
Dreifach bedeckter Teil . . . . .		0,223
Vierfach bedeckter Teil . . . . .		0,168
Fünffach bedeckter Teil . . . . .		0,10
Sechsfach bedeckter Teil . . . . .		0,05
Siebenfach bedeckter Teil . . . . .		0,02
usw.		

Man kann nun feststellen, daß 95 Proz. der Unterlage bedeckt ist, jedoch nur 59 Proz. zur Höhe von 1–3 Atomen, während für höhere Stapelung (4 Atome und mehr) insgesamt nur eine Besetzung zu etwa 35 Proz. vorhanden ist. Wir wissen aber aus dem Verhalten einer monoatomaren, ungeordneten Schicht, daß sich erst dann Leitfähigkeit beobachten läßt, wenn mindestens etwa 60 Proz. der Oberfläche von einer Schicht bedeckt ist, die sich hauptsächlich aus einzelnen und doppelt gestapelten Atomen zusammensetzt. Daraus läßt sich folgern, daß bei einem kleinern Prozentsatz die Besetzung zu schwach wird für einen leitenden Zusammenhang zwischen den Meßpolen. Wir benutzen dieses Ergebnis in geeigneter Weise auch für obigen Fall einer Schicht multi-atomarer Dicke. Wir denken uns dieselbe dazu in eine mehrere Atome starke, leitende *untere Schicht* und eine dünnere *obere Schicht* — die nur einzelne lückenhafte Atomschichten umfaßt — geteilt. Die imaginäre Trennungsfläche zwischen diesen beiden Schichten ziehen wir so, daß sie von der oberen Schicht für einen erheblich geringeren als 60-prozentigen Teil „bedeckt“ wird. Es ist dann die Bedeutung der über die imaginäre Trennungsfläche herausragenden, vereinzelten Atome (oder Gipselfetzen) für das Leitvermögen der ganzen Schicht eine sehr untergeordnete. Man kann also, falls von etwaigen besonderen Wirkungen der Unterlage abgesehen wird, behaupten, daß die Leitfähigkeit praktisch zustande kommt durch die (in unserem Beispiel drei Atome starke) ungeordnete untere Schicht. Dabei muß man natürlich noch das Vorkommen bedeutsamer Lücken innerhalb dieser unteren Schicht berücksichtigen. Es ist nun mittels Formel (13) bei passender Summierung möglich zu schätzen, wie groß die in der „unteren Schicht“ vorhandene Atomzahl im Verhältnis zur möglichen Höchstzahl bei dichtester Packung ist.<sup>1)</sup> Das umgekehrte Verhältnis — also die *höchstmögliche Zahl dividiert*

1) Letztere Zahl beläuft sich auf  $n$ -mal der Dicke der unteren Schicht, in Atomdurchmesser ausgedrückt. In unserem Beispiel also  $3n$ .

durch die Zahl der vorhandenen Atome — wollen wir vorläufig representative Porosität ( $P$ ) nennen, d. h. die Porosität desjenigen Schichtteiles, der für das Leitvermögen — der Hauptsache nach — in Betracht kommt.<sup>1)</sup>

Auf unser Beispiel (Tab. 1) angewandt, sind wir also der Meinung, daß von den 35 Prozenten der Wandbesetzung, die eine höhere Stapelung als drei Atome aufweisen, zwar der untere Teil von drei Atomen merklich zum Leitvermögenbeitrag — wie das auch für die anderen Körner, mit einer Gesamthöhe von drei Atomen oder weniger, der Fall ist — aber daß Gipfelfetzchen, welche über das triatomare Niveau herausragen, bei einer Betrachtung der Leitfähigkeit in erster Annäherung vernachlässigt werden dürfen. Ein damit verbundener Fehler wird übrigens schon dadurch teilweise kompensiert, daß wir diejenigen Teile der Unterlage, welche nur einfach oder doppelt besetzt sind, als „vollwertig“ in die Rechnung einsetzen, obwohl deren Beitrag zum Leitvermögen auch nur eine untergeordnete Rolle spielen kann, was besonders für den „einfach besetzten Teil“ zutrifft.

Die Rechnung ergibt dann folgendes: In der „tri-atomaren Schicht“ sind  $3n$  Plätze vorhanden, während darin nach Tab. 1 nur die folgende Zahl Atome vorhanden ist:  $0,15 \cdot 1 \cdot n + 0,223 \cdot 2 \cdot n + 0,577^2 \cdot 3 \cdot n = 2,31n$  Atome, so daß die representative Porosität  $P$  für das von uns gewählte Beispiel  $\frac{300}{231} = 1,28$  beträgt.

Die aus (13) hervorgehende, „repräsentative Porosität“ in dünnen Schichten kann (also) berechnet werden, falls jede atomare Schicht — woraus man sich die betrachtete Folie zusammengesetzt denken kann — auf ihre Flächendichte (bzw. „Flächenporosität“) untersucht wird, während man u. a. implizite voraussetzt, daß die gegenseitige Entfernung der atomaren Schichten normal, bzw. immer dieselbe ist und man außerdem Gipfelfetzchen der oberen Schichtteile vernachlässigt. Wir können darum die in dieser Weise berechnete Größe — obwohl in gewisser Hinsicht für die Porosität maßgebend oder repräsentativ — besser „schematische“ Porosität nennen, zur Unterscheidung des Begriffes einer „Raumporosität“, worauf wir später zurückkommen und wobei Komplikationen der soeben genannten und sonstiger Art Rechnung getragen wird.

Im allgemeinen finden wir für die schematische Porosität  $P$  bei wachsender Schichtdicke Ergebnisse, so wie die-

1) Die Zahl  $P$  kann theoretisch jeden Betrag zwischen 1 und  $\infty$  annehmen. Natürlich ist auch bei möglichst dichter Packung ( $P = 1$ ) noch Porosität vorhanden.

2)  $1 - (0,05 + 0,15 + 0,223) = 0,577$ .

selben in den ersten zwei Spalten der Tab. 2 angegeben sind. Auf deren Bedeutung wollen wir unter d) unten noch zurückkommen.

Tabelle 2

Schematische Porosität in dünnen, ungeordneten und unveränderlichen Schichten eines bei niedriger Kondensationstemperatur im Hochvakuum sublimierten, refraktären Metalles

Mittlere Schichtdicke in Atomen	Schematische Porosität $P$	$P_{D_{n-1}}/P_{D_n}$	$P_{D_{n/2}}/P_{D_n}$
$A_1 = 1$	$P_1 = 1,58$	$P_1/P_2 = 1,15$	$P_1/P_2 = 1,15_8$
$A_2 = 2$	$P_2 = 1,37$	$P_2/P_3 = 1,07$	
$A_3 = 3$	$P_3 = 1,28$	$P_3/P_4 = 1,07$	$P_3/P_4 = 1,14$
$A_4 = 4$	$P_4 = 1,20$	$P_4/P_5 = 1,07$	
$A_5 = 5$	$P_5 = 1,112$	$P_5/P_6 = 1,004$	$P_5/P_6 = 1,15$
$A_6 = 6$	$P_6 = 1,11$	—	
—	—	—	$P_4/P_8 = 1,09$
$A_8 = 8$	$P_8 = 1,10$	—	
—	—	—	$P_5/P_{10} = 1,02$
$A_{10} = 10$	$P_{10} = 1,09$	—	—
—	—	—	—

### c) Zu berücksichtigende Korrekturen

Es ist klar, daß diese Ergebnisse der Korrektur bedürfen. Erstens beruht ja Formel (13) auf der Voraussetzung einer „geraden Stapelung“ (senkrecht zur Unterlage), während in der Wirklichkeit auch schiefe Stapelung, sowie Brücken- und Bogenbildung stattfinden wird, so daß eine völlige Beseitigung der Flächenporosität der zuerst gebildeten Schichten durch Fortsetzung der Sublimation nicht erreicht werden kann. Außerdem bemerkten wir schon in der vorangegangenen Abhandlung, daß die gegenseitige Entfernung der Atomschichten keine normale sein werde und daß auch aus diesem Grunde die Bildung von Niederschlägen mit anormalem, voluminösem Charakter berücksichtigt werden muß. Bei den dünnen Metallschichten hat man gewiß eine überwiegend homöopolare Bauart vorauszusetzen, wofür kürzlich J. E. Lennard Jones<sup>1)</sup> eine erheblich größere Atomentfernung berechnet hat, als die normalerweise bekannte.

Schließlich treten bei dickeren Schichten, jedenfalls bei Zimmertemperatur und höheren Hitzegraden, Zusammen-

1) Zeitschr. f. Krist. **75**, S. 215. 1930.

lagerungen und Ordnungerscheinungen auf. In diesem Zusammenhang sei an irreversible Zustandsänderungen unter Einfluß der Oberflächenenergie (Agglomeration) und der Gitterenergie (Kristallisation) gedacht. Die mit diesen wichtigen Gebieten verbundene Wirkung auf den spezifischen Widerstand ist jedoch ziemlich kompliziert; wir wollen darum vorläufig noch die entsprechenden Faktoren außer Betracht lassen.

#### d) Raumporosität als Funktion der Schichtdicke

Für eine amorphe, unbewegliche Schicht kann man auf Grund der im ersten Absatz unter c) erwähnten Umstände erwarten, daß die Verringerung der Raumporosität mit wachsender Schichtdicke größer und noch regelmäßiger sein wird, als sich schon aus der dritten Spalte der Tab. II ergibt, wo das Verhältnis angegeben ist, worin die schematische Porosität mit wachsender Schichtdicke abnimmt.

Gehen wir zur Betrachtung der Folgen einer weiteren Zunahme der Schichtdicke über, so ergibt sich, daß die Porosität für  $A \geq 7$  Atomabstände verhältnismäßig nur noch ganz wenig abnimmt. Man kann sich (vorbehaltlich der unter c angedeuteten, nicht umkehrbaren Veränderungen) darauf verlassen, daß bei dieser und größerer Schichtdicke von einer Verringerung der Raumporosität kaum mehr die Rede sein kann.<sup>1)</sup>

#### e) Die Zahl freier Elektronen pro Atom als Funktion der Schichtdicke

Wir betrachten zunächst die Folgen zunehmender Schichtdicke auf die Zahl der Leitungselektronen. Solange die Raumporosität noch stark verändert, ist — dem Herzfeldschen Prinzip<sup>2)</sup> entsprechend — eine bedeutende Änderung der Zahl freier Elektronen pro Volumeneinheit ( $N$ ) zu erwarten, so daß sich der spezifische Widerstand, Formel (Ia) gemäß, schnell erniedrigen wird. Wenn es sich aber nur noch um geringfügige Änderungen der Dichte handeln kann, wird man geneigt sein,

1) Ähnliches gilt auch für die abnormale Atomentfernung nach Lennard Jones, welche vor allem bei den dünnsten Schichten zu berücksichtigen ist.

2) K. Herzfeld, Phys. Rev. 29, S. 701. 1927. Vgl. auch W. Broiewski, Rapport 4e Cons. de phys. d. l'Institut international de phys. Solvay, 1924; Paris, 1927, S. 185 u. f.

auch  $N$  als praktisch konstant zu betrachten.<sup>1)</sup> Will der schroffe Abfall des spezifischen Widerstandes, welcher bis zu einer „kritischen Schichtdicke“ von etwa sechs Atomabständen nach Tab. 2 in Verbindung mit dem Herzfeldschen Prinzip erwartet werden kann (vgl. auch unten sub h), sich noch bis zu etwas größerer Schichtdicke fortsetzen, so müßten sich also andere Wirkungen bemerklich machen, oder in stärkerem Ausmaß äußern. Oder aber, es müßte etwas an unseren Voraussetzungen fehlen. Letzteres ist tatsächlich insofern der Fall, als die Zahlen der Tab. 2 bei den Werten der Raumporosität zurückbleiben und wir die ersten Atomschichten, welche die Unterlage abdecken, als (für das Leitvermögen) ebenbürtig mit höheren Schichten gleicher Porosität vorausgesetzt haben. Es mag aber sein, daß dies nicht zutrifft, u. a. im Falle wenn die Unterlage auf die freie Elektronenbewegung der benachbarten Metallschicht hemmend wirkt und sich eine derartige, sei es abgeschwächte Wirkung, sogar noch in einer folgenden Atomschicht verspüren läßt. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wäre dann eine „kritische Schichtdicke“ von etwa 8 (= 6 + 2) Atome zu erwarten.

Es bleibt immerhin noch die Frage zu beantworten, welche neuen Wirkungen bei Überschreitung einer solchen Schichtdicke eintreten dürften, die im Stande wären, eine Fortsetzung des Widerstandsabfalls zu begünstigen. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß uns in der fundamentalen, klassischen Formel (Ia) in dieser Hinsicht nur noch das Verhalten der freien Weglänge  $\lambda$  als Variable übrigbleibt, wollen wir jetzt unter f) und g) diejenigen Umstände streifen, welche für den  $\lambda$ -Wert von besonderer Bedeutung sind und im § 2 noch nicht genügende Berücksichtigung fanden.

f) Möglichkeit zur Zusammenlagerung (Agglomeration) und Ordnung

Die Möglichkeit zur Äußerung der schon unter c) gestreiften (sekundären) Häufungs- und Ordnungerscheinungen wird erst erhebliche Bedeutung erlangen können, wenn die Atome ein-

1) Man denke nur an die Tatsache, daß man für verschiedene, gute, metallische Leiter, deren mittlerer Atomabstand jedoch gegenseitig einen jeweilig ziemlich erheblichen Unterschied aufweisen kann, vielfach annähernd dieselbe Zahl freier Elektronen im Atomvolumen voraussetzt.

ander so nahe gerückt sind, daß ihre Wirkungssphären sich zu mindestens berühren. Schon bei einer früheren Gelegenheit haben wir daran erinnert, daß die Atome einander dazu sehr nahekommen müssen.<sup>1)</sup> Aus Tab. 2 können wir den Hinweis entnehmen, daß hier von bei einem wenig beweglichen Niederschlag erst bei einer über etwa sechs Atome hinausgehenden Schichtdicke ernstliche Rede sein kann.<sup>2)</sup> Tatsächlich stimmt dieses Ergebnis mit der Beobachtung an entsprechenden dünnen Wolframschichten bei Zimmertemperatur überein. Selbstverständlich ist eine damit zusammenhängende, kritische Schichtdicke nur bei niedriger Temperatur eine unveränderliche Größe. Je nachdem das Metall eine größere Beweglichkeit aufweist und die Temperatur erhöht wird, werden schon bei geringerer Schichtdicke nicht-umkehrbare Änderungen eintreten können. Änderungen solcher Art werden, so lange daraus nicht eine übermäßige Kontaktvernichtung und eine damit verbundene Kornisolierung hervorgeht, einen Zuwachs von  $D_r$ , bzw. von  $\lambda$  fördern können und dementsprechend eine Herabsetzung des spezifischen Widerstandes ermöglichen. Eine Vergrößerung von  $\lambda$  kann sich jedoch mit zunehmender Schichtdicke auch noch folgendermaßen ereignen.

#### g) Änderung von $\lambda_D$ in dünnen Folien bei geringen Porositätsänderungen und bei abnehmendem Einfluß der Boden- und Gipfelschichten

Geringfügige Änderungen der Porosität, welche  $N$  nicht mehr erheblich beeinträchtigen können, dürften doch noch von Einfluß auf  $\lambda$  sein.

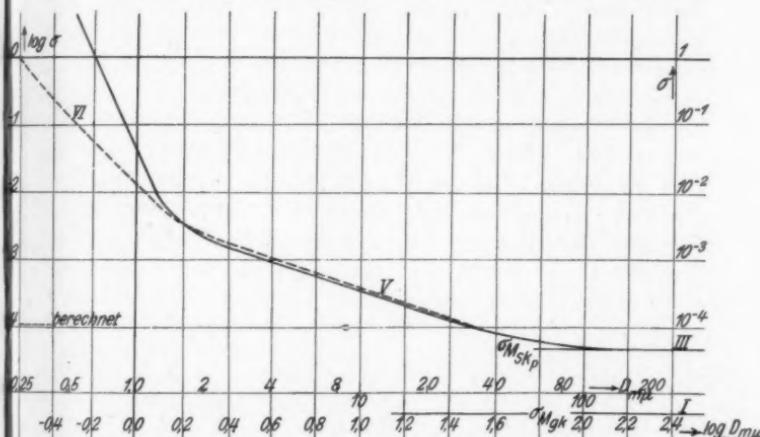
In Anlehnung an einen schon am Ende von Abschnitt c) erwähnten Gedankengang sei außerdem bemerkt, daß eine Zunahme der Schichtdicke bei den dünnen Schichten, um die es sich hier handelt, auch deswegen besondere Bedeutung haben muß, weil das Verhältnis der Masse der Gipfel- und Boden-

1) Abh. VIII.

2) Bei der Zusammenstellung der Tab. 2 haben wir, wie erwähnt, die Gipfelschichten außerordentlicher Porosität vernachlässigt. Dem gegebenen Gedankengang entsprechend, kann man weiter behaupten, daß eine derartige Vernachlässigung nicht nur in Beziehung auf die Leitfähigkeit, aber auch mit Rücksicht auf Ordnungstendenzen zulässig ist, wofür die äußerst lückenhaften Gipfelschichten ja nur sehr geringfügige Bedeutung haben können.

schichten zur ganzen Masse der Metallfolie mit wachsender Kondensatmenge immer mehr abnimmt.

Es ist klar, daß sich irgendwo auf dem jäh abfallenden Zweige der  $\sigma$ -D-Figur ein Gebiet vorfinden muß, wobei die Änderung von  $\lambda$ , aber auch die im vorabgegangenen Abschnitt betrachtete Änderung von  $N$ , eine Rolle spielt und *beide* Faktoren vielleicht von ebenbürtiger Bedeutung werden.<sup>1)</sup> Um hiervon einen Eindruck zu geben, wollen wir untersuchen, welchen Höchst-



Vergleich zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Verlauf, unter der Voraussetzung, daß die Elektronenzahl  $N$  unabhängig von der Schichtdicke ist.

Fig. 3

einfluß eine Herabsetzung der freien Weglänge bei abnehmender Schichtdicke auf den spezifischen Widerstand ausüben kann.

Man kann dabei den Umstand benutzen, daß in der dünnsten Schicht, woran man noch gerade Leitfähigkeit beobachten kann, auch die freie Weglänge der Leitungselektronen einen Mindestwert erreicht haben muß. Dies ergibt sich nicht nur aus dem hohen Betrag des spezifischen Widerstandes, aber auch aus dem schon eben erwähnten, außerordentlichen Einfluß

1) Im äußersten Falle, wo  $\lambda = 0$  wird, ist eine scharfe Trennung des Begriffes einer freien Weglänge und eines freien Elektrons unmöglich geworden, weil mit  $\lambda = 0$  notwendigerweise  $N = 0$  verbunden ist.

der Temperatur (worauf übrigens ausführlich in einer folgenden Mitteilung zurückgekommen wird). Eine Erniedrigung der Temperatur auf etwa  $-185^{\circ}\text{C}$  läßt den doch schon äußerst erheblichen spezifischen Widerstand um etwa vier Zehnerpotenzen steigen, womit wir uns dem Gebiet der Isolatorwerte nähern. Dementsprechend wollen wir bei der Anwendung der Formel (12) auf die ungeordnete monoatomare Schicht, für  $D$ , den mittleren Abstand zwischen zwei Atomen einsetzen. Man findet dann, im Zusammenhang mit den Ausführungen des vorigen Paragraphen — und Formel (Va), (§ 2e) bei der Rechnung berücksichtigend — Kurve VI der Fig. 3. Wie man daraus ersieht, gibt die Berechnung die experimentell bestimmte „Biegung“ der Kurve ziemlich gut wieder, versagt jedoch bei dünneren Schichten. *Es ergibt sich also auch hieraus, daß man (bei der Deutung des schroffen  $\sigma$ - $D$ -Verlaufes) der durch eine Änderung der Elektronenzahl<sup>1)</sup> verursachten Wirkung für dünne Schichten nicht entbehren kann.* Diese Folgerung veranlaßt uns, die Bedeutung von  $N$  im nächsten Abschnitt noch mittels eines merkwürdigen Beispiels auf augenscheinlich wenig verwandtem Gebiete etwas näher zu beleuchten.

**h) Die Bedeutung der Zahl freier Elektronen im Falle einer Lösung von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak**

Wir beziehen uns auf den von C. Kraus<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern untersuchten Fall des spezifischen Widerstandes eines in flüssigem Ammoniak aufgelösten Alkalimetalls.<sup>3)</sup> Dem schon mehrfach erwähnten Herzfeldschen Prinzip gemäß muß man von einer gewissen Konzentration an die Abscheidung freier Elektronen als Folge der gegenseitigen Wirkung der Alkalimetallatome berücksichtigen. Herzfeld gibt für den

1) Als Folge der unter e) oben angegebenen Faktoren.

2) C. A. Kraus, J. A. C. S. 43. S. 749. 1921; C. A. Kraus u. W. W. Lucasse, ebenda 43. S. 2529. 1921; 44. S. 1914. 1922.

3) Das hier angeführte System ist zwar augenscheinlich sehr kompliziert, aber wir beschränken uns hinsichtlich der benutzten, empirischen Leitfähigkeitswerte zu jenem Teil der Krausschen Beobachtungen an konzentrierten Lösungen von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak, worin das Vorkommen freier Elektronen, sowie eine Veränderung in der freien Elektronenzahl  $N$  mit der Konzentration einwandfrei festgestellt ist, während nicht-metallische Leitung und Solvation der Elektronen von untergeordneter Bedeutung bleibt.

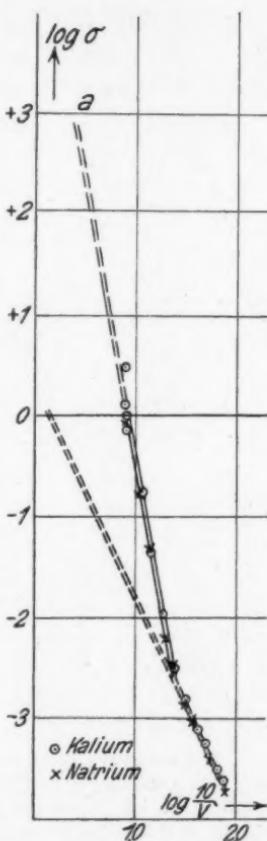
Fall des Natriums als kritische Konzentration an ein Grammatom Natrium auf 500 ccm der Lösung, was also etwa  $v = 0,5$  entspricht ( $v$  = Literzahl des Lösungsmittels für ein Grammatom des gelösten Metalls). Bei größeren  $v$ -Werten wäre Leitfähigkeit nur der Wirkung des Ammoniaks auf das Natrium zuzuschreiben, wobei außerdem Solvation der Elektronen zu berücksichtigen ist; bei kleineren  $v$ -Werten überwiegt bald die reine metallische Leitung. Hier müssen wir die Zahl der pro Grammatom des Metalls freikommenden Elektronen proportional  $1/v$  setzen. Da aber schon bei einer konstanten Zahl der freien Elektronen, pro Atom gerechnet, die spezifische Leitfähigkeit umgekehrt proportional  $v$  anzusetzen ist, müssen wir schließen, daß

$$(14) \quad \sigma = k v^2$$

oder

$$\log \sigma = -2 \log 1/v + \text{const.}$$

Wir zeigen mittels der Fig. 4<sup>1)</sup>, daß diese Gleichung bei größeren Konzentrationen zutrifft.<sup>2)</sup> Tatsächlich ist dort der Tangens für die beiden gewählten Beispiele gleich — 2.



Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration bei Lösungen von Kalium und Natrium in flüssigem Ammoniak

Fig. 4

1) Große Forderungen auf Genauigkeit kommen hier nicht in Frage, u. a. weil die von Kraus angegebenen Verdünnungen — wie von ihm selbst erwähnt — eine Korrektur brauchen, wozu jedoch passende Daten fehlen.

2) Es ist also *nicht* die Anwendung eines Massenwirkungsgesetzes auf ein bewegliches Gleichgewicht  $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \Theta$  anwendbar, wie K. Bädeker es 1907 bei CuJ-J versucht hat (Ann. d. Phys. 29. S. 566. 1909). Das würde  $\log \sigma = -\frac{1}{2} \log v + \text{const}$  ergeben haben.

Extrapoliert man nun die in dieser Figur angegebenen theoretischen Geraden, gemäß (14), bis zu einer derart großen Verdünnung ( $v_a$ ), wobei die Äquivalentleitfähigkeit der Alkalimetallösungen empirisch durch einen Mindestwert geht, so findet man einen dementsprechenden spezifischen Widerstand, der etwa  $10^3$  mal so groß ist, als der Wert der am besten leitenden Metallösung. Wenn wir aber ein derartiges Ergebnis mit der Beobachtung des spezifischen Widerstandes einer ungeordneten, monoatomaren Wolframschicht bei Zimmertemperatur vergleichen wollen, so ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß im letzteren Fall u. a. die Beweglichkeit fehlt, im Gegensatz zur großen Beweglichkeit der von Kraus benutzten Lösungen, die in den hier betrachteten Grenzfällen die Möglichkeit zur Verwirklichung einer meßbaren Leitfähigkeit begünstigen wird. Eine diesbezügliche Korrektur läßt sich nicht berechnen, wird jedoch sicherlich sehr erheblich sein. Man kann z. B. bemerken, daß zwischen etwa  $v = 0,35$  und  $v = 1,0$ , das Leitvermögen nicht nur wegen einer Herabsetzung der freien Elektronenzahl beschleunigt abfällt, sondern auch wegen einer teilweisen Solvatation der Leitungselektronen. Schon diese Hemmung der Beweglichkeit würde bei Extrapolierung bis auf  $v_a^1)$  zu einem Faktor  $10^6$  statt  $10^3$  Veranlassung geben. Man erreicht so Grenzwerte, welche der Größenordnung nach mit dem spezifischen Widerstand für eine poröse, monoatomare „unbewegliche“ Wolframschicht übereinstimmt.

Wir vergessen nicht, daß obige Hemmung der Leitungselektronen (durch Solvation) nur schlecht mit einer Hemmung von Metallatomen vergleichbar ist. Immerhin kommt das Ergebnis insofern auf dasselbe hinaus, weil letztere Hemmungsart schließlich doch das Freiwerden der maßgebenden Elektronen beeinträchtigt, was man teilweise als eine Hemmung dieser Elektrizitätsträger auffassen kann.

Das Heranziehen des Verhaltens der Alkalimetallösungen für unsere Zwecke mag vielleicht im ersten Augenblick befremdend erscheinen. Ein derartiges Verfahren ist jedoch in Übereinstimmung mit unserem Grundgedanken, daß vor allem die geringe, bis zu „eindimensionale Dichte“ unserer dünnen, leitenden Wolframschichten für deren großen spezifischen Widerstand verantwortlich ist. Dem entspricht die schon in der vorabgegangenen Abhandlung befürwortete Auffassung, daß auch bei dicken Schichten eine möglichst geringe Dichte zu sehr erheblichen,

1) Hierbei ist man an die Grenzmöglichkeit der von uns betrachteten Art metallischer Leitung gekommen (Punkt *a* der Fig. 4).

vergleichbaren „abnormalen“ Werten des spezifischen Widerstandes führt. Freilich steht aber eine derartige Schlußfolgerung in einem ziemlich schroffen Gegensatz zur klassischen Thomsonschen Auffassung über die Ursache eines abnormal großen Widerstandes dünner Metallschichten.

i) Spezifischer Widerstand bei großer Raumporosität

Zu gleichartigen Ergebnissen kann man auch auf folgendem Wege kommen. Nach Bridgman ist der Widerstand von kompaktem, grobkristallinem Wolfram 1,0162 mal so groß als bei 12 000 Atmosphären, während die entsprechende Volumenänderung nur 0,36 Proz. beträgt. Im Falle sehr dünner Schichten des Wolframs haben wir jedoch mit einem außerordentlich großen Ausmaß der Porosität zu rechnen. Zu der schematischen Porosität von etwa 1,4 bei der „doppelatomaren Schicht“ gesellt sich der Faktor einer mangelhaften Packung wegen ungenügender, gegenseitiger Anziehung der Atome. Diesen Faktor wollen wir, die Angaben von Lennard-Jones berücksichtigend, auf etwa  $1,15^3 =$  etwa 1,5 ansetzen, so daß überschlagsmäßig eine Raumporosität von etwa 2,1 resultiert. Bei solchen Volumverhältnissen wird man jedoch größere Werte für die Widerstandsänderung einsetzen müssen, als der erwähnten Bridgman'schen Zahl entspricht. Es ist ja zu erwarten, daß der Widerstand mit zunehmender Volumvergrößerung beschleunigt zunimmt. Setzt man in ganz roher Weise z. B. einen doppelten Wert von  $d\sigma/\sigma dV$  als Mittel an, so ergibt sich  $\sigma/\sigma_{D_{\text{nk}}} \sim 1,035^{200} \sim 1000$ . Also jedenfalls einen sehr hohen Wert, der jedoch noch zu niedrig ist, weil nichts für die Volumvergrößerung eingesetzt ist, welche bei einer Herabsetzung der Zahl freier Elektronen schon an sich zu erwarten ist.

Das allgemeine Ergebnis läßt auch an die Königsbergschen Ableitungen denken, wonach die metallische Leitung beim Quecksilberdampf aufhört, sowie die Atome merklich um etwa 50 Proz. ihres Abstandes weiter auseinanderrücken, als der Abstand der Nachbaratome in der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur beträgt.

j) Übersicht und vorläufige Diskussion

Obwohl die in diesem Paragraph angestellten Berechnungen rohen Charakters sind, kann doch sowohl auf theoretischer als auf experimenteller Grundlage behauptet werden, daß der jähre

Aufstieg des spezifischen Widerstandes  $\sigma$  im  $\sigma$ - $D$ -Diagramm bei dünnsten, leitenden Wolframschichten (bei Zimmertemperatur) die Folge einer Herabminderung der Anzahl freier Elektronen  $N$  bei abnehmender Schichtdicke  $D$  ist. Die erhebliche Herabminderung von  $N$  wird durch eine entsprechende Erhöhung des mittleren Atomabstandes in jenem Gebiete verursacht, wo  $D$  sich von etwa  $2 \text{ m}\mu$  auf etwa  $0,2 \text{ m}\mu$  verringert.

Mit diesem Ergebnis ist die teilweise schon im vorigen Paragraph gegebene Deutung der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke beim Wolfram<sup>1)</sup> gewissermaßen zu einem Abschluß gekommen. Das ist geschehen, ohne Bezug zu nehmen auf Faktoren, die von Anhängern einer unseres Erachtens einseitigen Korntheorie der elektrischen Leitung in dünnen Folien in den Vordergrund gerückt werden.<sup>2)</sup> Dabei ist mit unserer Anschauung auch die Tatsache in Übereinstimmung, daß eine bedeutsame Bildung verhältnismäßig grober Körner in dünnen Schichten (erfahrungsgemäß) entweder zu variablen Übergangswiderständen zwischen den Atomaggregaten, oder gar zu einer völligen Vernichtung der Leitfähigkeit der Schicht Veranlassung geben würde, während hiervon bei den dünnsten Wolframschichten *nichts* beobachtet werden kann.

Den in diesem und in den vorangegangenen Paragraphen erhaltenen Ergebnissen entspricht ein theoretischer Zusammenhang zwischen  $\log \sigma$  und  $\log D$ , wie dieselbe mittels der schematischen Fig. 5 zusammengefaßt werden kann. Diese besteht der Hauptsache nach infolge einer mit zunehmender Dicke des Metallsublates eintretenden Änderung des Gefüges (d. h. dessen Struktur und Textur) aus folgenden drei Kurvenzweigen:

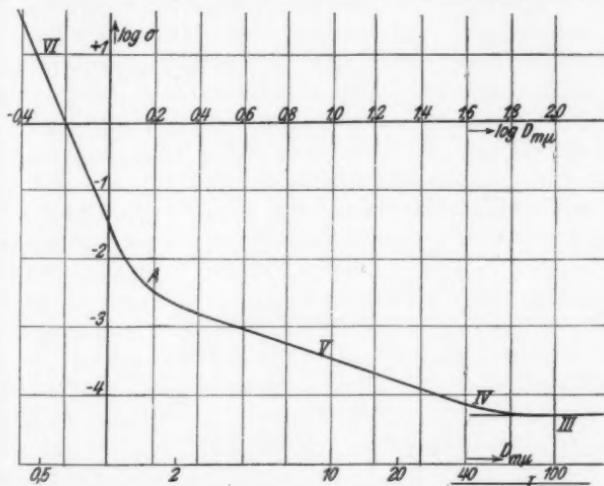
- a) Aus einem jäh abfallenden Zweig (VI) als Folge einer rasch abnehmenden Raumporosität.
- b) Aus einem daran anschließenden Zweig, der anfangs noch eine ziemlich starke Neigung zeigt ( $V$ ; bis zum Gebiete, wo  $D_r$  nicht mehr erheblich kleiner ist als die normale freie Weglänge der Leitungselektronen), um dann in ein nur schwach geneigtes Kurvenstück IV) überzugehen.

1) Bei unveränderlicher, niedriger Temperatur.

2) Vgl. in dieser Beziehung die vorhergegangene Abhandlung, sowie eine folgende Mitteilung.

c) Aus dem waagerecht verlaufenden Zweig III, dessen Niveau sich jedoch erheblich vom normalen Werte des spezifischen Widerstandes (I) des kompakten, grobkristallinen Metalles unterscheidet.

Bei der Deutung, welche bis jetzt auf diesem Gebiete ziemlich üblich war, hat man vielfach die Biegung bei A als



Schematische Wiedergabe der theoretischen Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke bei Wolfram (Zimmertemperatur).

Fig. 5

Folge der Erreichung einer Schichtdicke ( $D$ ) betrachtet, die gemäß Formel (9) die Größe der normalen, für das betrachtete Metall charakteristischen, freien Weglänge angeben würde. Eine derartige Deutung ist unseres Erachtens nicht stichhaltig.

#### B. Silber

Wenn die Bildung der Schichten und die Beobachtung ihrer elektrischen Eigenschaften bei genügend niedriger Temperatur stattfindet, werden wir beim Silber ähnliche Ergebnisse erwarten können, als beim Wolfram erhalten wurden.<sup>1)</sup>

1) Bei den dünnsten Schichten, woran noch Leitfähigkeit beobachtet werden kann, zeigt der Widerstand einen weniger stark geneigten Verlauf als beim Wolfram, was vielleicht auf den Vorgang einer

Wir geben in Fig. 6 ein Stück der bei etwa  $-185^{\circ}\text{C}$  experimentell ermittelten Kurve, worin auch der Punkt *b*) angedeutet

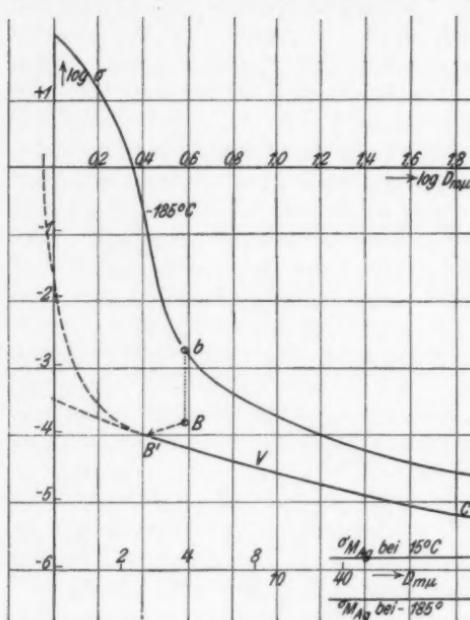


Fig. 6

ist, wofür nach Erwärmung bis auf Zimmertemperatur Punkt *B* gefunden ward.<sup>1)</sup>

In Fig. 6 haben wir auch Kurve *V* aufgenommen, die man nach § 2g berechnen kann. Wie man sieht, befindet sich der Punkt *B* ganz in ihrer Nähe. Außerdem gründen sich die nach § 2g gemachten Berechnungen auf Werte der Schichtdicke (*D*), die für einen Niederschlag auf vollkommen glat-

teilweisen Kontaktvernichtung beim Silber zusammenhängt. Die Kurve biegt aber bei etwas größerer Schichtdicke jäh abwärts. Es ist möglich, daß dies einer bei Zimmertemperatur an Wolfram gemachten Beobachtung eines Ordnungsvorganges entspricht, welcher mit zunehmender Schichtdicke schnell an Bedeutung gewinnt. Bei den Messungen von Weber und Oosterhuis (a. a. O.) kann man bei höherer Temperatur eine ähnliche, sei es schwache Abbiegung sowohl für Platin als auch für Wolfram beobachten. Falls einmal „Keime“ gebildet sind, kann eine Fortsetzung der Ordnung, vor allem bei dickeren Schichten, Beschleunigung erfahren.

1) Zwar werden wir auf Temperatureinflüsse erst in einer folgenden Mitteilung eingehen, aber wo wir in den vorangegangenen Seiten im allgemeinen Erscheinungen von sich auf Zimmertemperatur befindenden Schichten besprochen haben, ist es wohl erwünscht, hier auch dem sich auf dieselbe Temperatur beziehenden Punkte *B* nähere Aufmerksamkeit zu widmen.

ter Unterlage zutreffen. Die zu  $B$  gehörige Schichtdicke ist jedoch einer Beobachtung entnommen, wobei die Glasoberfläche nicht einer „Schmelzpolierung“ unterworfen war. Wenn die „wahre“ Oberfläche, welche hier in Betracht kommt, etwa 1,5 mal so groß ist, als auf Grundlage einer idealen Glätte vorausgesetzt wurde — was einem sehr wohl möglichen Verhältnis entsprechen würde<sup>1)</sup> —, so verschiebt  $B$  sich nach  $B'$ . Man kann also sagen, daß  $B$  bzw.  $B'$  einer normalen Kurve angehört, die für dünne, refraktäre Metallschichten bei Zimmertemperatur gilt. Von dieser Kurve läßt sich zweifelsohne auch der rechts von  $B'$  gelegene Teil  $B'C'$  verwirklichen; links von  $B'$  aber nicht, oder nur für eine ganz kurze Strecke, als Folge von Kontaktvernichtung und Kornisolierung; Erscheinungen, worüber wir schon früher etwas mitteilten<sup>2)</sup> und worauf wir in einer folgenden Mitteilung zurückkommen.

C. *Kohärente Schichten anderer refraktärer Metalle;*  
*Schlußfolgerung*

Schließlich erinnern wir an eine frühere Folgerung<sup>3)</sup>, daß bei niedriger Temperatur die  $\sigma$ - $D$ -Kurven der dünnen Metallschichten einander größtenteils überdecken, was jetzt mit Rücksicht auf die vorangegangenen Betrachtungen auch ganz verständlich erscheint und wohl nicht einer näheren Beleuchtung bedarf.

Diese Folgerung ist auch darum von Bedeutung, weil sie die Auffassung bestätigt, daß die Größe der freien Weglänge in guten Leitern gegenseitig vergleichbar ist und im kompakten, kristallinen Materiale — wie wir sahen<sup>4)</sup> — sehr groß ist im Verhältnis zum Abstand zwischen Nachbaratomen. Dieser Schluß ist u. a. in schöner Übereinstimmung mit dem Ergebnis, wozu Bridgman u. a. auf Grund der von ihm entdeckten merklichen (sei es geringen) Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in *kohärenen*, kristallinen Gold- und Silberschichten bei hoher Stromdichte kam.<sup>5)</sup>

1) Vgl. Abhandl. VII.

2) Besonders Abb. VII.

3) L. Hamburger und W. Reinders, a. a. O.

4) Vgl. Abb. X.

5) P. Bridgman, Phys. Rev. 19. S. 114. 1922; Proc. Am. Ac. Arts u. Sc. 57. S. 129. 1922.

Mit Bezugnahme auf die gegebenen Auseinandersetzungen kann man weiter verallgemeinernd behaupten:

Erste merkliche Leitfähigkeit wird nach Ausbildung der ungeordneten monoatomaren Schicht beobachtet. Auf Grund einer durch Wahrscheinlichkeitsgesetze beherrschten Struktur dünner (bei genügend niedriger Temperatur im Hochvakuum gebildeter und beobachteter) Metallschichten muß man bei normalerweise guten Leitern im logarithmischen  $\sigma$ -D-Diagramm einen jähnen Abfall der Kurve mit zunehmender Schichtdicke erwarten, welcher Abschwung erst bei Schichten dicker als etwa 8 Atome Mäßigung erfährt. Der Zusammenhang des spezifischen Widerstandes dünner Metallschichten amorpher und poröser Natur ( $\sigma_{ap}$ ) mit der Schichtdicke D genügt bis zur angedeuteten Grenze ( $D \sim 2 \text{ m}\mu$ ) annähernd einer Gleichung folgender Art:

$$(VI\text{ W}) \quad \log \sigma_{ap} = -7,5 \log D - 1,5,$$

während sich bei größerer Dicke ein Übergang ergibt in die im vorangegangenen Paragraph abgeleiteten Gleichungen.

Vergleicht man Formel (VI W) mit (I W—V W) der S. 805 bis 806, so findet man den Zahlenwert des zweiten Gliedes an der rechten Seite der Gleichungen erneut erniedrigt, dagegen den Absolutwert des dem  $\log D$  zugehörigen Faktors zugenommen. Beides ist in Übereinstimmung mit dem größeren Energieinhalt, welcher im Falle abnehmender Schichtdicke bei der betreffenden Art des Kondensationszustandes zu berücksichtigen ist.

Eine Zusammenfassung dieser Mitteilung schieben wir — behufs Kombinierung mit den Ergebnissen einer folgenden Abhandlung über den Einfluß der Temperaturvariable — bis dahin hinaus, wodurch einer allgemeinen Übersicht des Zusammenhangs gedient sein dürfte.

Im Haag, Februar 1931.

(Eingegangen 25. April 1931)

## **Die Ionisierung der Edelgase (außer Helium) durch Röntgenstrahlen**

**Von Otto Gaertner**

(Röntgenforschungsinstitut Bonn)

Nach früher<sup>1)</sup> mitgeteilter Methode ergeben sich folgende Werte in Volt pro Ionenpaar: für die gefilterte Strahlung einer Kupferanode ( $1,27 \text{ \AA E}$  mittl. Wellenlänge) Neon  $43,2 \pm 8$ , Argon  $28,8 \pm 1$ , Krypton  $32,4 \pm 3$ , Xenon  $47,5$ ? (Sättigung).

Mit Argon werden die Messungen noch auf kürzere Wellen ausgedehnt: 28,6 Volt ( $0,688 \text{ \AA E}$ ), 28,0 Volt ( $0,468 \text{ \AA E}$ ), 29,3 Volt ( $0,345 \text{ \AA E}$ ). Als Nebenergebnis sei die beträchtliche Erniedrigung der Funkenspannung im Neon erwähnt, welche unter den Bedingungen dieser Arbeit durch Röntgenbestrahlung auftrat.

Zur Ermittlung der oben genannten Größen kann man neben der hier angewandten Methode die Kathodenstrahlen entsprechender Geschwindigkeit auch direkt auf das betreffende Gas wirken lassen. Obgleich diese letztere Methode oberhalb etwa 20 kV genauere Resultate zu liefern vermag, muß doch darauf hingewiesen werden, daß die stillschweigend vorausgesetzte Gleichwertigkeit beider Methoden zwar naheliegend erscheint, aber keineswegs so selbstverständlich ist, daß eine experimentelle Prüfung überflüssig wäre. Denn im Falle der Röntgenstrahlen besteht eine größere Wahrscheinlichkeit dafür, daß neben der Ionisierung noch andere energieverbrauchende Vorgänge einherlaufen bzw. vorausgehen. Eine Diskrepanz der nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse wäre theoretisch bedeutungsvoll. Auch kann man die zurzeit bestehende Meßgenauigkeit nicht als Maß dafür nehmen, daß man eine Differenz, die unterhalb dieser durch Zufälligkeiten bedingten Grenze liegt, als belanglos abtut. Der bisher zuungunsten der Röntgenstrahlen geführte Hinweis auf die relativ geringe Energie dürfte

1) O. Gaertner, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 94. 1929.

auf Grund des Zahlenmaterials, welches der Verfasser an anderer Stelle<sup>1)</sup> gebracht hat, nicht mehr ins Gewicht fallen.

Problematisch ist im Falle der Röntgenstrahlen lediglich die Messung bzw. die Berechnung des von dem absorbierenden Gase gestreuten Anteils der einfallenden Röntgenstrahlung, sofern dieser den Betrag einer Korrekturgröße überschreitet. Für Wellenlängen oberhalb 0,7 ÅE und Stoffe mit der Ordnungszahl oberhalb etwa 10 bestehen in dieser Beziehung noch keine erheblichen Schwierigkeiten.

Gegen die Messungen mit Xenon kann man den Einwand erheben, daß sich hier die Sättigung nicht erreichen ließ. Aber auch diesem Mangel läßt sich abhelfen. Die Sättigungsspannung ist u. a. durch die räumliche Dichte des Ionenstromes bedingt. Nun kann man zur Verringerung desselben die Blende für die Strahlung nicht beliebig verkleinern, weil dann die Bestimmung der Blendenfläche zu ungenau und die Justierung zu schwierig wird. Die Abstandsvergrößerung gegenüber dem Abstande bei der Energiemessung erfordert bei 1,27 ÅE wieder beträchtliche Korrekturen für Luftabsorption. Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Thermosäule und die geforderte Genauigkeit kann man die Energie ebenfalls nicht unter eine gewisse Grenze verringern. Man kann jedoch, wie dies früher<sup>2)</sup> schon vorgeschlagen wurde, sich darauf beschränken, für Argon die Beziehung zwischen Ionisierung und Energie zu bestimmen. Ist diese Beziehung bekannt, so kann man jede beliebige, nicht zu kurzwellige Röntgenstrahlung, die vermöge ihrer Ionisierung in Argon noch nachweisbar ist, auf Grund dieser Beziehung im absoluten Maß berechnen. Man kann z. B. die Ionisierungsmessungen in Xenon und sonstigen Gasen mit spektral zerlegter Strahlung ausführen, deren Energie mit einer Argondruckkammer gemessen ist. Man kommt dann mit Energien aus, die um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind wie diejenigen, welche man zur Messung mit der Thermosäule nötig hat. Dementsprechend erniedrigen sich auch die Sättigungsspannungen.

Das Argon hat für die jontometrische Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen etwa dieselbe Bedeutung wie die rote Cadmiumlinie für die Wellenlängenmessungen im optischen Gebiet. Ebenso wie die Wellenlänge dieser Linie absolut gemessen wird

1) O. Gaertner, Z. T. P. 11. S. 363. 1930.

2) O. Gaertner a. a. O.

und die der übrigen Linien relativ zur Cadmiumlinie, so wird auch für Argon die Beziehung zwischen Ionisierung und Energie absolut gemessen und die Ionisierung in anderen Gasen relativ zur Ionisierung in Argon bestimmt. Außer dem Argon gibt es kein anderes gasförmiges Element bzw. Verbindung, welche in jeder Beziehung für den genannten Zweck so geeignet wäre. Deshalb sind unter den absoluten Messungen dieser Arbeit diejenigen an Argon mit der größten Genauigkeit ausgeführt. Die anderen Gase gestatten aus dem einen oder anderen Grunde nicht die Erreichung dieser Genauigkeit bzw. eine Ausdehnung der Messungen bis 0,35 ÅE. Für diese Gase wird eine genauere relative Messung noch mit spektral zerlegter Strahlung durchgeführt werden.

#### Versuchsdaten

Zur Strahlenerzeugung dienten zwei mit Strichfokus versehene technische Glühkathodenröhren von C. H. F. Müller, welche direkt am Transformator betrieben wurden. Die Anode bestand aus Kupfer bzw. Wolfram. Die Strahlung der Wolframanode wurde mit Kupfer entsprechender Dicke gefiltert, um die gewünschte mittlere Wellenlänge zu erhalten. In der Literatur werden zwar mehr oder weniger komplizierte Filter beschrieben, welche den Vorzug einer größeren Selektivität haben sollen. Außer Kulenkampff hat jedoch bis heute niemand die Energieverteilung der so erhaltenen Strahlungen quantitativ untersucht. Deshalb hat sich der Verf. auf die einfache Filtermethode mit nicht selektivem Filter beschränkt. Dieses hat den Vorzug, daß es eine kontinuierliche Veränderung der Wellenlänge erlaubt. Wegen des Fehlens der Selektivität ist die Energieverteilung der durchgelassenen Strahlung in einer Hinsicht noch besser zu überblicken. Schließlich stellt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der dritten Potenz der Wellenlänge in gewissem Sinne schon eine Selektivität dar.

I.	Kupferanode	15 kV.	22,5 mA	Filter	36,6 $\mu$ Al + 150 $\mu$ Celluloid
II.	Wolframanode	27	20,0	"	0,6 mm Al
III.		38	20,0	"	0,11 Cu
IV.		50	20,0	"	0,33 "

	Schwächungsmessung	$\mu$	mittlere Wellenlänge	
			q	ÅE
I.	46,0 $\mu$ Al	28,7		1,27 ÅE
II.	14,8 $\mu$ Kupfer	47,6		0,688 "
III.	29,6 $\mu$	15,4		0,468 "
IV.	59,2 $\mu$	6,62		0,345 "

Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen stellte folgende Mengen Edelgase zur Verfügung:

1,3 cbm Argon	Reingehalt 97 Proz.	Rest nicht angegeben
24 Liter Neon	" 99,5 "	" Helium
444 ccm Krypton	" 98 "	" Xenon
60 ccm Xenon	" 98 "	" Krypton

#### Energiemessung

Die Energiemessung erfolgte mit der absoluten Thermosäule, welche der Verf. an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschrieben hat. Die Galvanometerausschläge betragen 300—500 mm in 5 m Skalenabstand.

#### Platin-Iridium

Auffänger für Strahlung I 100·7,00·0,06 mm 0,0443 Ohm für 77,6 mm  
für II . . . . . 100·2,98·0,25 mm 0,0316 ; " 77,6 mm

Strahlung	I	II	III	IV	
Heizstrom in mA	28,6	28,7	29,8	24,7	
Watt/cm <sup>2</sup> u. Sek. in 187 mm	0,668	1,12	1,20	0,83	·10 <sup>-5</sup>
ungefilterte Strahlung		2,13	7,72	11,7	·10 <sup>-5</sup>
gefilterte zur ungefilterten Strahlung		52,6	15,6	7,1	Proz.

#### Messung des Ionenstromes

Die Strommessung erfolgte wie früher mit einem Zernickelgalvanometer. Die Blende vor den Ionisierungsgefäßen hatte in allen Fällen einen Durchmesser von 3,01 mm. Die Bleiblende wurde mit einem Spiralbohrer stufenweise vorsichtig auf 3,00 mm aufgebohrt und dann durch Hereinschieben einer zylindrischen Hommelschen Leere auf 3,01 mm aufgeweitet. Eine Leere von 3,02 mm ließ sich dann nur mit Gewalt hereinschieben, so daß der Durchmesser auf 0,01 mm genau ist. Im folgenden sind die Messungen mit den verschiedenen Gasen getrennt von einander besprochen. Der Abstand Brennfleck—Blende war bei Neon und Argon 18,7 cm (wie bei der Energiemessung), bei Kr und X 40,6 cm.

#### 1. Neon

Das Neon wurde in dem Druckgefäß untersucht, welches früher beschrieben worden ist.

1) O. Gaertner a. a. O.

Spannung a. d. Kammer 0,22 0,54 0,86 1,7 2,6 3,5 7,0 kV  
 Ionenstrom ..... 74,0 91,4 93,0 93,5 108 123  $10^{-10}$  Amp.

Oberhalb 1,7 kV ist deutlich das Einsetzen von Stoßionisation zu erkennen.

Bei 4,3 kV war das Galvanometer bei einem Ausschlag von 1,5 m noch nicht zur Ruhe gekommen. Vielmehr geriet der Lichtzeiger in eine beschleunigte Bewegung, welche bei 1,5 m ein beängstigendes Tempo angenommen hatte. Bemerkenswert ist, daß vom Öffnen der Blende für die Strahlung bis zur Erreichung des Ausschlages von 1,5 m eine Zeit von einigen Sekunden verstreicht. Ferner ging ohne Bestrahlung bei 7 kV ein konstanter Strom von nur einigen  $10^{-10}$  Amp. über, während durch die Bestrahlung bei dieser Spannung ein Überschlag erfolgte.

Die vorhandene Neonmenge reichte nicht aus, um in einem besonderen Gefäß die durchgelassene Strahlung zu messen, weshalb dieselbe in weniger genauer Weise durch Rechnung ermittelt werden muß.

Nach den kürzlich erschienenen Messungen von Colvert<sup>1)</sup> beträgt der Massenschwächungskoeffizient für Neon 16,0 bei 1,389 ÅE. Die effektive Länge der Kammer betrug 46 cm, der Druck 3,4 kg/cm<sup>2</sup> gegen Vakuum. Daraus berechnet sich die durchgelassene Strahlung für 1,27 ÅE zu 18%. Der gemessene Wert des Sättigungstromes ist also noch mit 1,18 zu multiplizieren. So ergeben sich  $110 \cdot 10^{-10}$  Amp. für 3,01 mm Blende und daraus 43,2 Volt pro Ionenpaar.

## 2. Argon

Mit diesem Gase wurden die Messungen weiter ins kurzwellige Gebiet ausgedehnt, weil es allein in der dazu erforderlichen Menge und Reinheit zu beschaffen ist. Mit Rücksicht auf die Höhe der Sättigungsspannung konnte der Druck nicht über 20 kg/cm<sup>2</sup> gesteigert werden. Die Sättigungsspannungen lagen bei 8 kV. Die Messungen wurden bis 16 kV ausgedehnt.

	I	II	III	IV
Strahlung .....				
Druck in kg/cm <sup>2</sup> .....	3	15	20	20
Sättigungstrom für				
3,01 mm Blende.....	165	272	282	$154 \cdot 10^{-10}$ Amp.
Sättigungstrom für				
Blende 1 cm <sup>2</sup> ber....	232	382	396	$216 \cdot 10^{-9}$ Amp.

1) W. W. Colvert, Phys. Rev. 36, S. 1619. 1930.

Als Anhalt für die unter obigen Bedingungen nicht absorbierte Strahlung diene folgende Tabelle:

Strahlung .....	I	II	III	IV
Grenzwellenlänge ..	0,832	0,458	0,325	0,247 Å E
Mittl. Wellenlänge .	—	0,688	0,468	0,345 Å E
Von 46 cm Argon	—	4,1	19,2	39,5 % (Grenzwellenl.)
unter obigem Druck durchgelassen ...	—	—	1,1	12,2 % (Mittl. Wellenl.)

Die durchgelassene Strahlung kommt also erst bei IV in Frage. Eine zweite Korrektur ist für die gestreute Strahlung anzubringen. Wenn man davon absieht, daß die Streustrahlung ihrerseits absorbiert wird, so beträgt das Verhältnis von gestreuter und absorberter Strahlung  $\sigma/\mu$  ( $\sigma$  Streukoeff.,  $\mu$  Absorptionskoeff.). Dieses Verhältnis ergibt sich nach den zur Zeit vorliegenden Messungen folgendermaßen:

Wellenlänge .....	1,27	0,688	0,468	0,345 Å E
Streukoeffizient .....	0,20	0,20	0,20	0,20
Absorptionskoeffizient .....	55,0	8,85	2,78	1,15
Verhältnis .....	0,004	0,023	7,2	17,4

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die Streukorrektur für 1,27 Å E schon für Argon gegenüber den anderen Fehlern der Methode zurücktritt, was bei Krypton und Xenon um so mehr der Fall ist. Nun deuten alle vorliegenden Erfahrungen darauf hin, daß der Streukoeffizient für Stoffe von der Ordnungszahl des Argons doch um einige 10 Proz. höher ist wie der klassische Wert. Rechnet man mit einem Fehler von 50 Proz., so wird hierdurch das Resultat um folgende Beträge unsicher:

Strahlung .....	I	II	III	IV
Fehler .....	0,2	1,15	3,6	8,7 %

Durch Multiplikation der Sättigungsströme mit den Zahlen 1,004, 1,023 usw. bekommt man die Ströme für den Fall, daß keine Streuung vorhanden wäre. Hierzu ist noch der oben berechnete durchgelassene Anteil zu addieren. Der Quotient aus Energie pro Quadratzentimeter und Sekunde und Sättigungsstrom pro Quadratzentimeter Blende ergibt direkt die gesuchte Größe Volt pro Ionenpaar.

Strahlung .....	I	II	III	IV
Volt pro Ionenpaar .....	28,8	28,6	28,0	29,2

### 3. Krypton

Dieses wurde in einem Gefäß von 210 mm Länge und 48 mm Durchmesser untersucht. Die 4 mm starke Elektrode aus Aluminiumdraht war exzentrisch angeordnet. Zur Herabsetzung der Sättigungsspannung erfolgte die Messung in 40,6 cm Brennfleckabstand. Bei Umrechnung auf den Abstand der Energiedurchdringung muß dann noch die Luftabsorption berücksichtigt werden.

Spannung an der Kammer 0,22 0,86 1,7 2,6 3,5 kV

Strom für 3,01 mm Blende  
in 40,6 em ..... 16,3 26,9 28,8 28,8 29,5  $10^{-10}$  Amp.

Strom für Blende von 1  $\text{cm}^2$  in 18,7 cm Abstand  $205 \cdot 10^{-9}$  Amp.  
Hieraus berechnen sich 32,6 Volt pro Ionenpaar.

### 4. Xenon

Das Xenon wurde zuerst in einem Gefäß von 48 mm Durchmesser und 40 mm Länge untersucht, in dem es also unter einem Druck von 500 mm stand. Auch hier bestand die eine Elektrode aus 4 mm dickem exzentrisch angeordnetem Aluminiumdraht. Aber die Sättigungsspannung war derart hoch, daß selbst bei 8,5 kV der annähernd geradlinige Teil der Sättigungskurve noch nicht überschritten war und man den unwahrscheinlichen Wert von 85 Volt erhalten hätte. Man muß sich überlegen, daß in einem Zylinder von 3 mm Durchmesser und 10 mm Länge soviel Ionen hier erzeugt werden, daß ein Strom von rund  $10^{-8}$  Amp. fließt. Der Strom ist gerade da am größten, wo die Strahlung eintritt und das Feld am ungünstigsten verteilt ist. Eine weitere Annäherung der Elektrodenspitze an das Fenster für den Strahleneintritt bewirkt nur eine Glimmentladung an dieser Stelle. Das Xenon wurde dann in ein Gefäß von 48 mm Durchmesser und 250 mm Länge umgefüllt in der Erwartung, daß durch den niedrigeren Druck die Ionenbildung auf einen größeren Raum verteilt wird, wodurch die Sättigungsspannung erniedrigt wird. Bei der gleich nach dem Umfüllen vorgenommenen galvanometrischen Strommessung erfolgte jedoch infolge unvorhergesehenen Überschlages eine Beschädigung des empfindlichen Zernickegalvanometers. Als dasselbe wieder repariert zur Verfügung stand, war die Sättigungscharakteristik gänzlich verändert, woraus auf das Eindringen von Luft geschlossen werden muß. Im Gebiete von 0,86 kV an bestand bereits Sättigung,

während vorher bei 1,5 kV schon Stoßionisation eingetreten war. Mit der unkontrollierbaren Luftmenge zusammen wurde ein Wert von 47,5 Volt pro Ionenpaar erhalten. Da zur Zeit eine weitere Menge Xenon nicht zu beschaffen war und die zu Anfang erwähnte Methode mit spektral zerlegter Strahlung der hier angewandten beträchtlich überlegen ist, wurden die Messungen mit Xenon nicht weiter verfolgt.

#### **Die Ionisierung eines Gasgemisches durch Röntgenstrahlen**

Hier soll ein in früherer Mitteilung<sup>1)</sup> begangener Überlegungsfehler berichtigt werden. Dort wurde für Luft der Voltwert aus demjenigen der Komponenten berechnet. Die Verteilung der in einem Gasgemisch erzeugten Ionen auf die Komponenten steht aber in keinem Zusammenhang mit den Röntgenstrahlensabsorptionsgesetzen, sofern die primäre Ionisierung gegenüber der sekundären Ionisierung verschwindend ist. Maßgebend sind hier lediglich die Absorptionsgesetze für Kathodenstrahlen. Dementsprechend muß auch der Einfluß von Fremdgasen bei den vorliegenden Messungen anders bewertet werden wie im Falle, daß Absorptionskoeffizienten zu bestimmen sind.

Die weitere Feststellung, ob kleine Mengen von Verunreinigungen sonstige Nebeneffekte verursachen, bildet ein Problem für sich, weil die hierfür erforderlichen Gasmengen relativ groß sind und dementsprechend besondere Einrichtungen zur Reindarstellung verlangen.

Der Verf. hat zu danken: Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, welche beträchtliche Mengen der Edelgase kostenlos überließ; der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Gewährung des Forschungsstipendiums.

---

1) O. Gaertner, a. a. O.

(Eingegangen 18. Juni 1931)

**Beitrag zur Kenntnis der Aufladungsgesetze  
von Schwebeteilchen**

**Von C. Trage**

(Mit 5 Figuren)

Die Ladung, welche von einem Schwebeteilchen im elektrischen Felde mit — unipolar vorausgesetzter — Raumladung aufgenommen wird, kann näherungsweise als Überlagerung von zwei unabhängigen Aufladungsvorgängen betrachtet werden.<sup>1)</sup> Der erste ist dabei an die Existenz des äußeren Feldes gebunden und umfaßt diejenigen Ionen, die sich längs der Kraftlinien des Feldes zum Teilchen bewegen. Er ist von Rohmann<sup>2)</sup> behandelt worden und führt zu einer endlichen Grenzladung, die erreicht ist, sobald keine Kraftlinie des äußeren Feldes mehr auf dem Teilchen mündet.

Die zweite Art der Ladungsaufnahme ist in der Wärmebewegung der Ionen begründet und vom Felde in erster Näherung unabhängig. Über den Mechanismus dieses gaskinetischen Aufladungsvorganges sind zwei Vorstellungen entwickelt worden, die von dem gemeinsamen Ansatz

$$(1) \quad v = k(V) \frac{\varrho(V) \cdot u}{4}$$

ausgehen, wobei  $v$  die Zahl der pro Sekunde und Quadratzentimeter vom Teilchen aufgenommenen Ionen,  $u$  die mittlere Molekulargeschwindigkeit,  $\varrho$  die Ionenkonzentration in unmittelbarer Nähe des Teilchens, d. h. in der Entfernung einer freien Weglänge von der Teilchenoberfläche und  $k$  der Bruchteil unter der Gesamtzahl der zum Teilchen stoßenden Ionen bedeutet, der zu einer Aufladung führt.  $k$  und  $\varrho$  sind grundsätzlich vom Ladungszustand  $V$  des Teilchens abhängig.

1) Vgl. den Bericht von R. Ladenburg, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 870. 1930.

2) H. Rohmann, Ztschr. f. Phys. 17. S. 253. 1923.

Die Theorie von Deutsch<sup>1)</sup> vernachlässigt die Veränderlichkeit der Ionenkonzentration  $\rho$ , sie läßt die konstante, ungestörte Raumladung bis in die unmittelbare Teilchennähe reichen. Der Bruchteil  $k$  dagegen wird aus dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz nach dem Gesichtspunkt errechnet, daß unter der Gesamtzahl der zum Teilchen gerichteten Ionenstöße nur diejenigen zu einer Aufladung führen können, deren Energie ausreicht, um das Potential der angesammelten Teilchenladung zu überwinden.

Die Theorie von Arendt und Kallmann<sup>2)</sup> setzt andererseits  $k$  konstant und zwar gleich 1, sie läßt also alle stoßenden Ionen unabhängig von ihrer Energie auch zum Teilchen gelangen. Die veränderliche Ionenkonzentration in der Teilchennähe wird dagegen aus der im Unendlichen angenommenen ungestörten Raumladung als Diffusionsproblem ermittelt.

Beide Theorien enthalten offenbar Bestandteile des tatsächlichen Aufladungsvorganges und nur bei bestimmten Versuchsbedingungen werden die Voraussetzungen zur Gültigkeit einer einzelnen Theorie restlos erfüllt sein. Für die Verhältnisse der elektrischen Gasreinigung würde man mit Rücksicht auf die starke Turbulenz des Gases in der Nähe einer Koronaentladung z. B. erwarten können, daß dort in einiger Entfernung von der Teilchenoberfläche die von der Theorie verlangte Verteilung der Ionendichte durch turbulente Gasströmung verhindert wird und daß eher die Annahme der bis zum Teilchen reichenden ungestörten Raumladung den wirklichen Verhältnissen nahe kommt.

Nichtsdestoweniger hat die experimentelle Prüfung unter normalen Bedingungen und für Teilchengrößen, für welche der Aufladungsmechanismus nach Rohmann vernachlässigt werden kann, zugunsten der Theorie von Arendt und Kallmann entschieden. Die Messungen sind von P. Arendt<sup>3)</sup> sowie mit Benutzung einer Korona von H. Schweitzer<sup>4)</sup> an Öltröpfchen ausgeführt worden, deren „Grenzladung“ im Schwebekondensator untersucht und mit der Diffusionstheorie in Einklang befunden wurde, während die Theorie von Deutsch zu hohe Aufladungen ergab.

1) W. Deutsch, Ann. d. Phys. **68**. S. 335. 1922.

2) P. Arendt u. H. Kallmann, Ztschr. f. Phys. **35**. S. 421. 1926.

3) P. Arendt u. H. Kallmann, a. a. O.

4) H. Schweitzer, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 33. 1930.

Im folgenden soll über einen Versuch berichtet werden, auf anderem Wege Beobachtungsmaterial zu gewinnen, welches sich mit den Theorien der gaskinetischen Aufladung vergleichen lässt, und zwar wurde angestrebt, außer der „Grenzladung“ auch den Beginn des Aufladungsvorganges der Messung zugänglich zu machen.

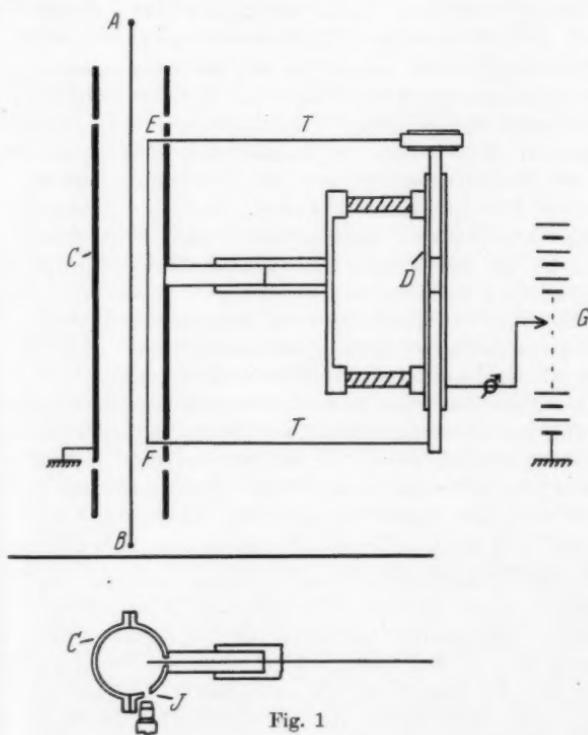


Fig. 1

Auf die Beobachtung von Schwebeteilchen wurde aus diesem Grunde verzichtet und statt dessen die in Fig. 1 skizzierte Anordnung benutzt, die zur Erzeugung der Raumladung den Sprühdraht  $A\ B$  im koaxialen Zylinder  $C$  enthält. Parallel zur Zylinderachse ist ferner mit Hilfe einer isoliert angeordneten Justierzvorrichtung  $D$  an zwei Stahldrähten  $T$  der Platinfaden  $EF$  — ein  $4\ \mu$  Wollastondraht — ausgespannt, der hier an Stelle

eines Schwebeteilchens benutzt werden soll und für den sich in der Tat die Bedingungen, die bei der Aufladung von Schwebeteilchen vorliegen, dadurch herstellen lassen, daß man ihn zunächst mit Hilfe der Batterie  $G$  auf das Potential auflädt, welches dem betreffenden Orte des Feldes ohnehin zukommt. Nur bei diesem „Anfangspotential“ enthält der Draht keine freie Ladung, so daß die von hier aus gerechnete Ladungszunahme nach den für Schwebeteilchen gültigen Gesetzmäßigkeiten erfolgt.

Um die genannte Forderung der Potentialangleichung erfüllen zu können, wird der Draht nach Art eines Elektrometerfadens durch eine Bohrung  $J$  der Zylinderwand mikroskopisch beobachtet. Man notiert vor Beginn einer Messung die Ruhelage des geerdeten Drahtes im feldfreien Raum und lädt ihn nach dem Einschalten der Entladung so hoch auf, daß die ursprüngliche Ruhelage wieder erreicht wird. Mit dem Draht wird (vgl. die endgültige, noch näher zu beschreibende Form der Anordnung nach Fig. 2) gleichzeitig die zugeschaltete Kapazität  $K$ , sowie das Elektrometer  $H$  aufgeladen. Nach der Einstellung des richtigen „Anfangspotentiales“ wird der Wollaston-draht mit den zugeschalteten Teilen durch Öffnen des Schalters  $M$  isoliert, und man beobachtet darauf am Elektrometer  $H$  den weiteren Potentialanstieg, der der Aufladung eines zylindrischen Schwebeteilchens von den Dimensionen des Wollaston-drahtes, jedoch von der Kapazität des ganzen isolierten Systems einschließlich der zugeschalteten Teile, entspricht.

Die so gewonnene Aufladungskurve enthält also das Potential des Wollastondrahtes als Funktion der Zeit. Die Form der Kurve bedarf noch einer kleinen Korrektion, da der Wollastondraht während der Aufladung zur Zylinderwand hin durchgebogen wird, so daß den mittleren Teilen des Drahtes dann in bezug auf die Umgebung ein zu hohes Anfangspotential zukommt. Die Auslenkung aus der Anfangslage betrug je nach der Fadenspannung einige zehntel Millimeter, was bei den zu meist benutzten Feldstärken einen Potentialunterschied von mehreren Volt entspricht. Würde der Faden auf seiner ganzen Länge an dieser Ortsveränderung teilnehmen, so würde man näherungsweise mit einem Fehler von dieser Größe rechnen müssen, um den die gemessene Aufladung zu klein ausfällt. Der tatsächliche Fehler ist etwas kleiner, muß aber immer noch auf einige Volt geschätzt werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist bei der angegebenen Methode der Potentialangleichung dadurch denkbar, daß auf den Wollastondraht in der Ruhelage noch eine Gradientkraft wirkt oder daß er einer einseitigen Luftströmung ausgesetzt ist. Man hat dann die Ruhelage mit einer falschen „Anfangsspannung“ eingestellt, die soviel freie Ladung im Draht zurückläßt, daß eine der wirkenden entgegengesetzte Kraft entsteht. Von der Gradientkraft zeigt eine genaue Durchrechnung, daß sie für die vorliegenden Verhältnisse bei weitem zu vernachlässigen ist, da gegen ist namentlich nach den Messungen von R. Ladenburg und W. Tietze<sup>1)</sup> zu erwarten, daß das Gas in der Nähe der Korona nicht in gleichmäßig turbulenter Bewegung begriffen ist, sondern daß scharf begrenzte radiale Luftstrahlen vorkommen, die eine einseitige Kraftwirkung auf den Draht ausüben können. Messungen, die mit einer Anordnung nach Art der Fig. 1 angestellt wurden, bei welcher der Wollastondraht etwa 0,5 cm vom Sprühdraht entfernt angeordnet war, ergaben in der Tat noch eine nur durch elektrischen Wind erklärbare Abhängigkeit des Aufladungsvorganges von verschiedenen Daten der Entladung.<sup>2)</sup> Bei den im folgenden mitgeteilten Messungen ist diese Fehlerquelle in einer verbesserten Apparatur (Fig. 2) durch das zwischen Sprühdraht und Wollastondraht angeordnete zylindrische Netz N vermieden. Die Maschenweite von 0,5 mm und die Spannung des Wollastondrahtes wurden so gewählt, daß eine Wirkung des Windes auf die Ruhelage des Drahtes nicht mehr erkennbar war. Von der Ionenbewegung zwischen Netz und Zylinder ist eine Luftströmung, die eine einseitige Kraftwirkung zur Folge haben würde, nicht zu erwarten. Eine Überschlagsrechnung auf Grund der von Hess<sup>3)</sup> angegebenen Beziehung führt bei den hier benutzten Stromstärken zu Lufts geschwindigkeiten von etwa 0,2 mm/sec. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß eine solche Luftströmung die Ruhelage des Drahtes noch nicht merklich beeinflußt. Eine Kraftwirkung würde sich auch darin äußern, daß die beobachteten Aufladungen von dem zwischen Netz und Zylinder gemessenen Ionenstromen, der für den Wind bestimmend ist, abhängig sind. Eine derartige Abhängigkeit wurde jedoch nicht festgestellt.

1) R. Ladenburg u. W. Tietze, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 581. 1930.

2) C. Trage, Diss. Hannover. 1930.

3) V. F. Hess, Wiener Berichte 129. S. 568. 1920.

Die apparative Ausführung der verbesserten Anordnung ist im übrigen aus Fig. 2 erkennbar. Der Entladungszylinder  $C$  trägt die beiden Schutzzringe  $S$ , welche durch Glasplatten verschlossen sind, die ihrerseits in zentralen Bohrungen eine Spannvorrichtung für den Sprühdraht — einen  $45 \mu$ -Platindraht — tragen. Das Netz  $N$  ist durch Hartgummiringe koaxial im Entladungszylinder befestigt. Es wurde negative Entladung in Luft benutzt und während der Messung ein kontinuierlicher, ge-

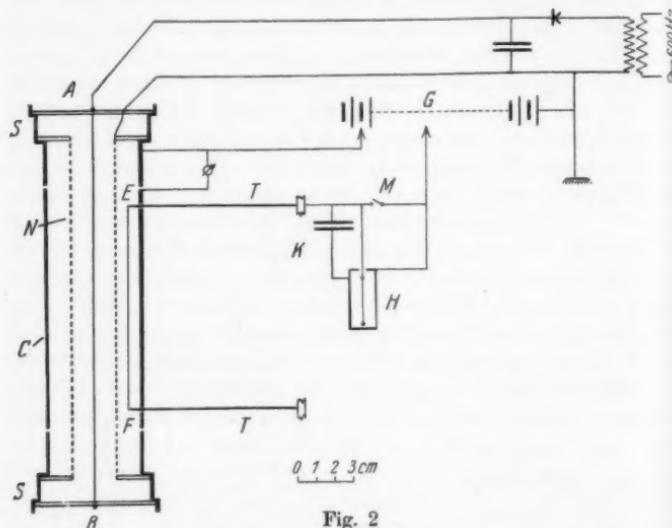


Fig. 2

trockneter Luftstrom durch das Entladungsgefäß geleitet. Die Entladespannung von etwa 3000 Volt wurde aus einer Wechselspannung von 600 Perioden durch Umformung und Gleichrichtung mit Hilfe eines Glühventils gewonnen. Die Stromstöße wurden durch zwei Kapazitäten von je  $10^4$  cm hinreichend ausgeglichen. Der Wollastondraht  $E F$  ist mit den Enden der beiden Stahldrähte  $T$  verlötet und auf etwa  $25 \mu$  genau parallel zur Zylinderachse justiert. Er wurde zu diesem Zwecke mit Hilfe der Justiervorrichtung bei mikroskopischer Beobachtung so lange verschoben, bis er auf der ganzen Länge an einer zylindrischen Lehre tangierte, die unter dem Draht hindurchgerollt werden konnte. Zur bequemen Ausführung dieser Justierung

ist der Zylinder  $C$  aus zwei halbzylindrischen Teilen zusammengesetzt. Um die Ladungsaufnahme durch die im Felde liegenden Teile der Stahldrähte zu verhindern, sind sie mit einem Schellacküberzug versehen. Da diese Teile außerdem in bezug auf die Umgebung ein zu hohes Potential besitzen, ist die Tendenz zur Ladungsaufnahme nur klein. Der zeitliche Anstieg des Elektrometerausschlages  $H$  wurde photographisch registriert.

Aus dem in dieser Weise gewonnenen Beobachtungsmaterial ergeben sich die gesuchten Aufladungskurven, die das Potential des Drahtes als Funktion der Zeit enthalten, durch Umrechnung auf gleiche und lineare Elektrometerempfindlichkeit. In Fig. 3 sind zunächst einige Kurven zusammengestellt, die bei nahezu konstanter Ionenkonzentration aufgenommen wurden. Sie wurden aus der Spannung  $V$  und dem Entladestrom  $i$  zwischen Netz und Zylinder errechnet. Für den Feldverlauf zwischen

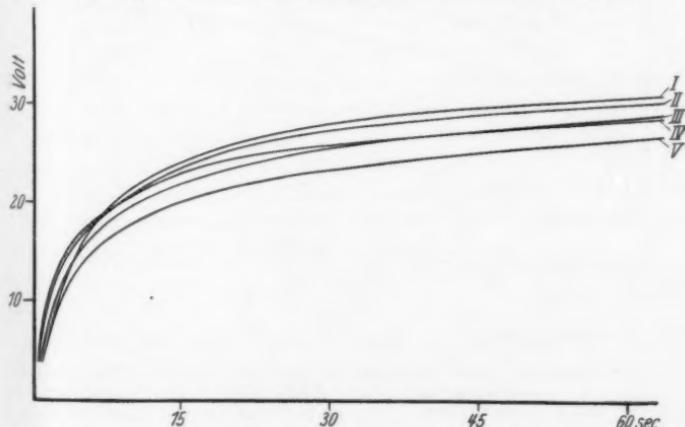


Fig. 3

Tabelle 1

Kurve	Entladestrom $i$ Amp./cm	Feldstärke Volt/cm	Ionendichte Ionenzahl/cm <sup>3</sup>
I	$3,75 \cdot 10^{-8}$	103	$8,9 \cdot 10^7$
II	$3,65 \cdot 10^{-8}$	102	$8,8 \cdot 10^7$
III	$4,46 \cdot 10^{-8}$	113	$9,8 \cdot 10^7$
IV	$8,56 \cdot 10^{-8}$	242	$8,5 \cdot 10^7$
V	$9,60 \cdot 10^{-8}$	244	$9,7 \cdot 10^7$

Netz und Zylinder ist mit ausreichender Näherung<sup>1)</sup> die Beziehung

$$\mathfrak{E} = \frac{i}{v \cdot V} \left( \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r} - r \ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \right) - \frac{V}{r \ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right)}$$

benutzt, wo  $r_1$  und  $r_2$  die Radien von Netz und Zylinder,  $v$  die Beweglichkeit bedeutet. Ferner enthält Fig. 4 Aufladungskurven, die bei verschiedenen Ionendichten aufgenommen und unter der Voraussetzung, daß die zu einem bestimmten Ladungszustande gehörigen Aufladungszeiten den Ionendichten umgekehrt proportional sind, auf die gleiche Dichte von  $9,8 \cdot 10^7$  Ionen/cm<sup>3</sup> reduziert wurden. Bei rein gaskinetischer Aufladung, die hier nahezu allein vorliegt, ist diese Bedingung

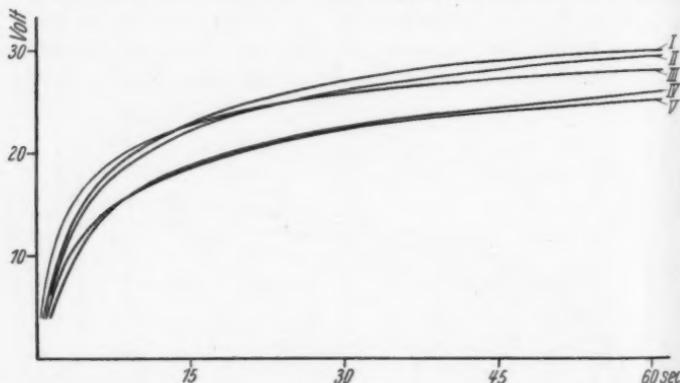


Fig. 4

Tabelle 2

Kurve	Entladestrom $i$ Amp./cm	Feldstärke Volt/cm	Ionendichte Ionenzahl/cm <sup>3</sup>
I	$6,0 \cdot 10^{-8}$	183	$8,0 \cdot 10^7$
II	$9,9 \cdot 10^{-8}$	191	$1,3 \cdot 10^7$
III	$8,26 \cdot 10^{-8}$	186	$1,1 \cdot 10^7$
IV	$4,46 \cdot 10^{-8}$	113	$9,8 \cdot 10^7$
V	$15,3 \cdot 10^{-8}$	251	$1,5 \cdot 10^7$

1) Man kann zunächst in roher Näherung den statischen Feldverlauf ansetzen, der bei endlichem Strom eine konstante Raumladung fordert. Integriert man hiermit die Poissonsche Gleichung, so ergibt sich als bessere Näherung der obige Ausdruck. Vgl. C. S. Fazal u. S. R. Parsons, Phys. Rev. **28**, S. 598 1924.

erfüllt. Die Messungen streuen in einem Bereich von etwa 5 Volt, der größtenteils durch die Unsicherheit bei der Einstellung des Anfangspotentials bedingt und kaum zu vermindern ist, da man den Wollastondraht stark spannen muß, um die anfangs erwähnten Fehlerquellen klein zu halten. Immerhin läßt sich aus den Messungen für die angegebenen Daten ein mittlerer Verlauf der Aufladungskurve mit einiger Sicherheit entnehmen.

Um diese Messungen mit den für kugelförmige Schwebeteilchen abgeleiteten Theorien vergleichen zu können, müssen letztere zuvor für die veränderten Verhältnisse eines zylindrischen Drahtes als aufzuladendes Teilchen umgerechnet werden. Die Grenzladung  $\varepsilon$  nach der Theorie von Rohmann wird zunächst für die Längeneinheit des Drahtes vom Radius  $r$ :

$$\varepsilon = r \cdot \mathfrak{E},$$

wenn  $\mathfrak{E}$  die Feldstärke des äußeren Feldes ist, denn der Maximalwert  $2\mathfrak{E}$  des äußeren Feldes an der Drahtoberfläche muß für die Grenzladung übereinstimmen mit der Feldstärke  $2\varepsilon/r$ , welche die Eigenladung an der Drahtoberfläche erzeugt. Mit der Kapazität des Wollastondrahtes  $C = 0,06 \text{ cm/Längeneinheit}^1)$  ergibt sich dann für die benutzten Feldstärken eine Aufladung von 0,5 bis 1 Volt, die also gegenüber der gaskinetischen Aufladung vernachlässigt werden kann.

Die Umrechnung der Theorie von Deutsch liefert zunächst den von der Längeneinheit des Wollastondrahtes aufgenommenen Ionenstrom gemäß Gleichung (1) in der Form

$$(2) \quad i = \frac{2r\pi \cdot e \cdot \varrho \cdot u}{4} k_{(V)}$$

wobei  $k_{(V)}$  aus dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz zu gewinnen ist. Man erhält<sup>2)</sup>

$$k = \frac{4}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{\bar{c}}^{\infty} \left(\frac{c}{\alpha}\right)^2 e^{-\left(\frac{c}{\alpha}\right)^2} d c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{1}{4} \left( 1 - \Phi\left(\frac{\bar{c}}{\alpha}\right) \right) + \frac{\bar{c}}{2\alpha} e^{-\left(\frac{\bar{c}}{\alpha}\right)^2} \right].$$

$\Phi(\bar{c}/\alpha)$  ist die Fehlerfunktion und  $\bar{c}$  die untere Geschwindigkeits-

1) Dieser Wert wurde auf etwa 2 Proz. genau durch Berücksichtigung einer endlichen Anzahl von Spiegelbildern des Drahtes am Netz und am Zylinder erhalten. Er stimmt, wie zu erwarten war, fast genau mit der entsprechenden Kapazität des Drahtes zwischen planparallelen Ebenen überein, deren Abstand gleich dem Abstand zwischen Netz und Zylinder ist.

2) Die von Deutsch angegebene Näherung ist hier nicht anwendbar.

grenze der Ionen, die beim Potential  $V$  des Drahtes noch zur Drahtoberfläche gelangen können. Wegen des langsamem, logarithmischen Potentialabfalles ist hier im Gegensatz zu der Rechnung von Deutsch die ohnehin richtigere Annahme erforderlich, daß die stoßenden Ionen nur das auf die letzte freie Weglänge  $\lambda$  entfallende Potential zu überwinden haben. Ist  $e$  die Ionenzladung und

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{2 C \cdot V}{r}$$

die zum Potential  $V$  gehörige Feldstärke an der Drahtoberfläche, so erhält man mit Berücksichtigung der Bildkraft für  $\bar{c}$  die Beziehung

$$\frac{m \bar{c}^2}{2} = e \left( \lambda - \sqrt{\frac{e}{4 \mathfrak{E}_0}} \right) \left( \mathfrak{E}_0 - \frac{e}{4 \lambda \sqrt{\frac{e}{4 \mathfrak{E}_0}}} \right),$$

wodurch  $k$  als  $k_{(V)}$  gegeben ist.

Bei der Umrechnung der Theorie von Arendt und Kallmann wird der pro Längeneinheit des Wollastondrahtes aufgenommene Ionenstrom

$$i = \frac{2 r \pi e u}{4} \varrho_{(V)},$$

wobei die Ionendichte  $\varrho$  in der Teilchennähe aus der stationären Diffusionsgleichung

$$\operatorname{div}[v \cdot \varrho \cdot \operatorname{grad} \varphi + D \operatorname{grad} \varrho] = 0$$

$v$  = Beweglichkeit,  $D$  = Diffusionskonstante

zu berechnen ist. Die Durchführung der Rechnung erfordert bei der Bestimmung der Integrationskonstanten insofern eine Abweichung von der von Arendt und Kallmann angegebenen Rechenvorschrift, als die Ionendichte im Unendlichen wegen des logarithmischen Potentials nicht konstant wird. Man muß vielmehr eine endliche und im übrigen willkürliche Entfernung von der Drahtachse angeben, für welche die Ionendichte konstant und gleich der des ungestörten Feldes sein soll. Ist  $A$  diese Entfernung und  $\bar{\varrho}$  die ungestörte Ionendichte, so erhält man für den Ionenstrom die Beziehung:

$$(3) \quad i = \bar{\varrho} \frac{4 \pi \left( \frac{r}{A} \right)^{\frac{2 v}{D} C \cdot V}}{\frac{8}{r \cdot u} + \frac{1}{v \cdot C \cdot V} \left( 1 - \left( \frac{r}{A} \right)^{\frac{2 v}{D} C \cdot V} \right)}.$$

Der nach den Theorien zu erwartende Verlauf der Aufladung wurde durch numerische Integration der Gl. (2) und (8) für die Bedingungen, die bei den Kurven der Fig. 4 vorliegen, berechnet und in Fig. 5 eingetragen. Zum Vergleich mit den Messungen ist die Kurve III, Fig. 4, die etwa einem mittleren Verlauf der registrierten Aufladungskurven entspricht, benutzt worden.

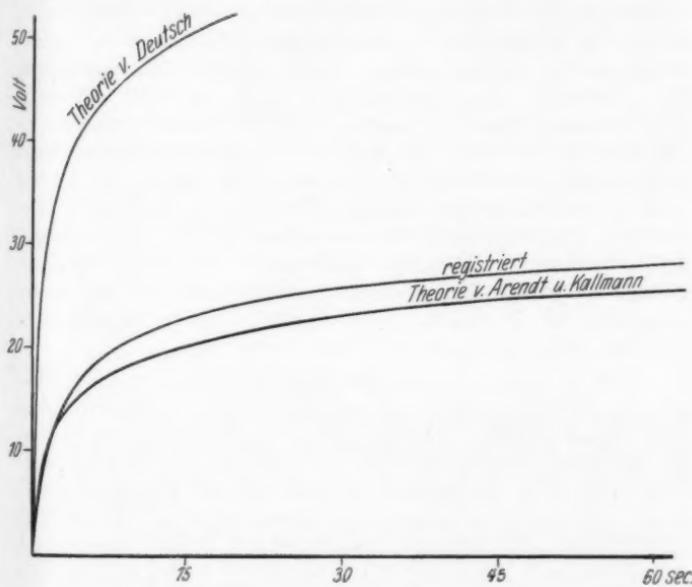


Fig. 5

Man erkennt, daß der Aufladungsvorgang nach der Theorie von Deutsch zu schnell erfolgt; die gemessenen Aufladungen betragen weniger als die Hälfte der theoretischen Werte. Die Annahme, daß die ungestörte Raumladung bis in die unmittelbare Teilchennähe reicht, ist also nicht erfüllt, man würde vielmehr, wie aus dem Verhältnis zugeordneter Aufladungszeiten entnommen werden kann, die theoretische und registrierte Kurve ungefähr zur Deckung bringen können, wenn die Ionen-dichte in der Teilchennähe bei einer Aufladung von etwa 16 Volt zu einem Zehntel, bei höheren Aufladungen zu einem noch

wesentlich geringeren Bruchteil der ungestörten Raumladung angesetzt wird.

Der Aufladungsvorgang nach der Diffusionstheorie wird wesentlich beeinflußt durch die oben erklärte, noch willkürliche fernung  $A$  der konstanten, ungestörten Ionendichte von der Drahtachse. Da diese Entfernung von Arendt und Kallmann für die Aufladung kugelförmiger Teilchen formal gleich unendlich gesetzt wird, liegt es nahe, sie hier von der Größenordnung des Abstandes Wollastondraht-Zylinder, d. h. einige Millimeter groß anzunehmen. Die so erhaltenen Aufladungen fallen indessen schon größenumordnungsmäßig zu klein aus; man muß vielmehr hohe Konzentrationsgradienten anwenden und die Zone der konstanten Raumladung auf eine nach freien Wege-längen zählende Entfernung an die Drahtoberfläche heranrücken lassen, um die gemessene Aufladung zu erklären. Die in Fig. 5 eingetragene Kurve wurde für  $r/A = 0,8$ , d. h. für eine von der Drahtoberfläche aus gerechnete Entfernung von etwa sieben freien Wege-längen erhalten. Nach entsprechender Bestimmung der Konstanten  $A$  läßt sich eine Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen dann erreichen.

Der erhebliche Unterschied dieser Entfernung  $A$  gegenüber der für Schwebeteilchen gültigen Rechnung von Arendt und Kallmann dürfte so zu deuten sein, daß die ungestörte Raumladung auch bei kugelförmigen Teilchen bis auf ähnliche Entfernung an die Oberfläche heranreicht, daß die Entfernung dort aber wegen des hyperbolischen Potentialabfalls für die Rechnung nicht sehr wesentlich ist und ohne Einfluß auf das Resultat auch unendlich groß angenommen werden kann. Das logarithmische Potential des zylindrischen Drahtes ist in dieser Hinsicht empfindlicher und gestattet und verlangt eine genaue Bestimmung, um die Übereinstimmung mit der Messung zu erreichen.

Man wird die Ursache für das starke Vordringen der ungestörten Ionendichte in der Turbulenz des Gases zu suchen haben. Der angegebene Zahlenwert der Entfernung  $A$  ist zeitlich und räumlich als ein Mittel aufzufassen, und zwar können für einen großen Teil der Drahtoberfläche auch wesentlich größere Entfernung mit entsprechend kleinerer Aufladegeschwindigkeit vorkommen, weil der theoretische Aufladungseffekt außerordentlich schnell wächst, wenn diese Entfernung an einigen Stellen auch nur wenig unterschritten wird.

Auf kugelförmige Teilchen lassen sich diese Folgerungen naturgemäß nur qualitativ übertragen. Mit Bezug auf die Turbulenz besteht ein Unterschied schon insofern, als an der Oberfläche eines Schwebeteilchens, verglichen mit dem fest montierten Draht, im allgemeinen kleinere Luftgeschwindigkeiten vorkommen werden.

Nichtsdestoweniger wird man größtenteils ähnlich verhältnisse auch bei kugelförmigen Schwebeteilchen vermuten müssen und würde dort z. B. auf die Wirkung der Turbulenz zurückgreifen können, wenn es sich etwa darum handelte, die von Arendt und Kallmann einstweilen nur näherungsweise angesetzte Annahme zu erweitern, nach welcher sämtliche zum Teilchen stoßenden Ionen auch von diesem angenommen werden. Läßt man hier nur einen Bruchteil zu, so muß zur Erklärung des gleichen Aufladungseffekts eine größere Raumladung in der Teilchennähe begründet werden. Die vorliegenden Messungen legen es nahe, hier auf ein entsprechendes Heranrücken der Zone von konstanter Raumladung zurückzutreten.

#### **Zusammenfassung**

Zur Prüfung der Theorien der gaskinetischen Teilchenaufladung wird eine Methode beschrieben, welche die Aufladung statt an kugelförmigen Teilchen an einem Wollastondraht zu messen gestattet.

Die Theorie von Deutsch ergibt zu hohe Aufladungen. Die Theorie von Arendt und Kallmann läßt sich durch entsprechende Bestimmung einer Integrationskonstanten mit den Messungen in Einklang bringen.

Der Zahlenwert dieser Konstanten legt die Vorstellung nahe, daß die ungestörte Ionendichte durch Turbulenz des Gases sehr nahe an die Teilchenoberfläche herangerückt wird.

Hannover, Phys. Institut der Techn. Hochschule, Juni 1931.

(Eingegangen 23. Juni 1931)

**Bemerkung zu der Arbeit  
von E. Waetzmann und H. Heisig<sup>1)</sup>  
„Untersuchungen über akustische Schwellenwerte“  
Von E. Waetzmann**

Während ich die in den ersten fünf Paragraphen der oben genannten Arbeit beschriebenen Beobachtungen und Messungen von Anfang an mitgemacht bzw. kontrolliert habe (die Endresultate für mein linkes bzw. rechtes Ohr sind in Tab. 2 und in Fig. 19 mit  $W_l$  bzw.  $W_r$  bezeichnet), habe ich die in § 6 beschriebenen „Messungen im ungestörten Schallfeld“ erst während bzw. nach Drucklegung der Arbeit kontrolliert. Hierbei stieß ich auf Schwierigkeiten, die auch heute noch nicht behoben sind. Das Schallfeld in der „Schallmeßkammer“ ist, wie ich von vornherein vermutete, nicht ungestört.

Freilich sind die von Heisig ( $H_l$  bzw.  $H_r$ ) und unserem Mitarbeiter Geffcken ( $G_r$ ) an der Schallmeßkammer gewonnenen Werte von ihnen immer wieder (auch neuerdings) im unbewußten Verfahren gut reproduziert worden. Ferner stimmen ihre Werte gut mit den Werten überein, die wir mit „Ohr am Schallgeber“ gefunden hatten. Es scheint also wohl möglich, daß sich die Endresultate von § 6 als richtig erweisen werden. Jedoch ist die angewandte Methode als solche noch nicht sauber. Leider habe ich sie infolge amtlicher Überlastung (Rektorat) trotz meiner Bedenken erst verspätet kontrolliert; anderenfalls wäre der § 6 der Arbeit in der vorliegenden Form nicht publiziert worden. Es sind jetzt umfangreiche Kontrollmessungen im Gange, über die in absehbarer Zeit berichtet werden soll.

1) E. Waetzmann u. H. Heisig, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 921. 1931.

Breslau, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Juli 1931.

(Eingegangen 30. Juli 1931)

*Über die raumladungsbeschwerte Townsend-  
entladung im dichten Nebel*

*Von Walther Deutsch*

(Mit 7 Figuren)

Die Aufladung und Bewegung kleiner Schwebeteilchen im Felde der raumladungsbeschwerten Townsendentladung ist bereits mehrfach Gegenstand von theoretischen und experimentellen Arbeiten gewesen.<sup>1)</sup> Ein solches Teilchen schwebt in der von der selbständigen Entladung produzierten Ionenatmosphäre und adsorbiert aus dieser, je nach seiner Größe in einer gewissen Zeit eine dieser Ionendichte entsprechende Anzahl von Ionen.

In einer großen Zahl von Anwendungsfällen<sup>2)</sup> befindet sich in der Volumeneinheit des Entladungsgebietes eine so hohe Ionenladung, daß in der in Betracht kommenden Zeit ihr gegenüber die Ladung der in der Volumeneinheit befindlichen Schwebeteilchen zu vernachlässigen ist. Dem größten Teil der bisherigen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand liegt diese Voraussetzung stillschweigend zugrunde. Daß es aber andererseits in vielen Fällen wichtig ist, die Konkurrenz dieser „Fremdladungen“ den „Ionenladungen“ gegenüber zu berücksichtigen, ja, daß diese Konkurrenz in vielen technisch wichtigen Fällen eine völlige Veränderung im Ablauf der Erscheinungen hervorzurufen befähigt ist, habe ich 1928 erwähnt<sup>3)</sup>, wobei ich bereits allgemein kurz andeutete, welche Änderungen an den

1) Literaturangaben in: W. Deutsch, Ztschr. f. techn. Phys. 6. Nr. 9. 1925; 7. Nr. 12. 1926; sowie in Hdb. d. phys. u. techn. Mech. 6. 1928; vgl. ferner: H. Schweitzer, Ann. d. Phys. [5] 4. 33. 1930; W. Deutsch, Ann. d. Phys. [5] 4. 823. 1930; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. [5] 4. H. 7. 863. 1930; R. Ladenburg u. W. Tietze, Ann. d. Phys. [5] 6. H. 5. 581. 1930; W. Deutsch, Ann. d. Phys. [5] 9. H. 2. 249. 1931.

2) Es handelt sich hier fast ausnahmslos um das sogenannte „elektrische Gasreinigungsverfahren“; vgl. unter Anmerkung 1.

3) W. Deutsch, Verbands-Mitteilungen (Dresden) (23) H. 6. S. 63. 1928 (Vortrag in der deutschen Ges. f. techn. Phys., Ortsgruppe Dresden).

Townsend'schen Gleichungen anzubringen sind, um die eintretenden Vorgänge theoretisch zu erfassen.<sup>1)</sup>

Diejenigen Aerosole, bei denen sich solche Effekte stark bemerkbar machen, liegen durchaus im Bereich der praktisch vorkommenden Teilchenmengen und -größen: der natürliche Nebel, besonders in tieferen Luftsichten, hat diese Zusammensetzung<sup>2)</sup>, ferner die bei rascher Kondensation sich bildenden technischen Nebel (Teer usw.) und viele, besonders sehr feine technische Staubgasgemische (Braunkohle).

In der Praxis der elektrischen Gasreinigung<sup>3)</sup> sind vor einigen Jahren Fälle bekannt geworden, in denen trotz hoher, an die Elektroden gelegter Spannung, überhaupt kein Entladungsstrom das Staub-Gasgemisch durchfloß; die erzielte Reinigung war relativ gering, aber immerhin wurde merkwürdigerweise ein beträchtlicher Teil des Staubes abgeschieden. Ein orientierender Versuch, den ich daraufhin damals ausführte und der hier zunächst beschrieben werden soll, hatte meine Vermutung, es könnte sich um die eingangs erwähnten Dinge handeln, bestätigt.

Das Schema der Versuchsanordnung zeigt Fig. 1: Vor dem Versuch speiste ein Kompressor *a* den Windkessel *b* mit 2 Atm. Druckluft; beim Versuch wurde er abgestellt. Im unteren Teil der zur Aufwirbelung von feinem Braunkohlenstaub dienenden „Staubmühle“ *c* war ein Schaufelrad drehbar befestigt; der Staub wurde von dem darüber fortstreichenden Luftstrom mitgenommen und einem kleinen elektrischen Reinigungsapparat, im wesentlichen bestehend aus einem 6 cm weiten Rohr und einem darin axial durch ein Gewicht gespannten Stahldraht von etwa  $\frac{1}{10}$  mm Durchmesser zugeführt. An die Elektroden konnte eine Spannung von etwa 15000 Volt Gleichstrom angelegt

1) W. Deutsch, Ann. d. Phys. [5] 9. H. 2. S. 263. 1931; H. Edler, E. T. Z. 51. H. 50. S. 1705. 1930) hat kürzlich diesen Fremdladungseffekt ebenfalls abgeschätzt, er geht jedoch von den Voraussetzungen einer Versuchsanordnung von Rohmann (H. Rohmann, Ztschr. Phys. 17. S. 253. 1923) aus, denen eine allgemeinere Gültigkeit über diesen speziellen Versuch hinaus nicht zukommt.

2) A. Schmauss u. A. Wigand, „Die Atmosphäre als Kolloid“, Sammlung Vieweg, H. 96. S. 33. Braunschweig 1929.

3) Vgl. z. B. in Hdb. d. phys. u. techn. Mech. 6. 1928 (Joh. Ambr. Barth).

werden; das Rohr war über ein Drehspulmilliamperemeter zur Erde abgeleitet.

Die vier verschiedenen Staubsorten (Braunkohlenstaub verschiedener Herkunft) zeigten zunächst äußerlich gewisse Merkmale: Zwei Proben bestanden aus einem mäßig feinen, schwarzbraunen Pulver, das beim Schütteln ein wenig zerstäubte, die beiden anderen aus feinem braunen, sehr stark zerstäubenden Pulver.

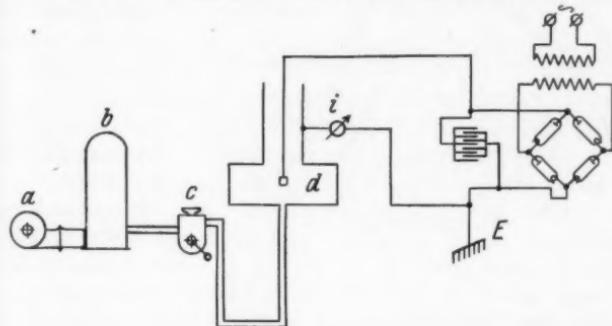


Fig. 1

Um einen Überblick über die Verteilung der Teilchendurchmesser der vier Proben im Gesamtquantum wenigstens im mikroskopischen Bereich zu erhalten, wurden die einzelnen Teilchen mit dem Netzmikrometer gezählt und ausgemessen; dabei wurde Zahl und Größe der größeren Teilchen bei schwacher Vergrößerung (Leitz Objektiv 3, Netzmassenweite  $4,38 \cdot 10^{-3}$  cm), die der feinen Teilchen durch starke Vergrößerung ( $1/12$  Ölimmersion, Netzmassenweite  $4,5 \cdot 10^{-4}$  cm) geschätzt.

In Fig. 2 entspricht der von jeder der vier Kurven mit der Abszissenachse eingeschlossene Flächenraum der Gesamtmenge der betreffenden Staubsorte ( $100\%$ ), die von zwei Ordinaten begrenzte Fläche demnach dem Anteil des entsprechenden Größenbereiches der Teilchen. Der prozentuale Gewichtsanteil an „größeren“ Teilchen ( $r = 3 \cdot 10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  cm) liegt demnach für die Proben 1 und 2 höher, als für die Proben 3 und 4. An noch kleineren Teilchen scheinen Proben 3 und 4 größeren Anteil zu haben, als 1 und 2.

Obgleich der Gewichtsanteil an feinen Teilchen nur einige Prozent ausmacht, so ist doch, wie man nunmehr diesen Kurven

leicht entnehmen kann, ihre Anzahl bedeutend größer, als die Zahl der groben Teilchen, besonders für die Staubsorten 3 und 4 (wobei die ultramikroskopischen Teilchen dabei gar nicht mitgezählt sind). Da

es sich bei diesem Versuch (in Anlehnung an die praktischen Verhältnisse) um sehr große Staubdichten (20 bis 25 g im Kubikmeter) handelt, ist die Zahl der feinen Teilchen, besonders für die Proben 3 u. 4, als sehr hoch einzuschätzen.

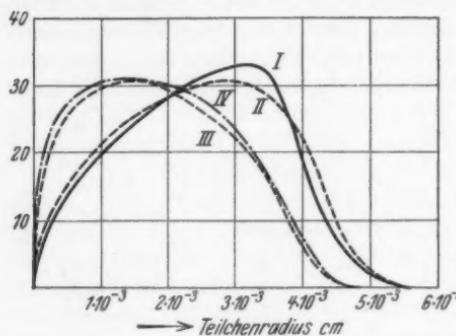


Fig. 2

Die ohne Staubzufuhr mit dem oben beschriebenen Apparat erhaltene Stromstärke sank denn auch ganz beträchtlich, wenn plötzlich Staub eingeblasen wurde, und zwar:

Bei Probe 1 von	6,8	auf	3 Skt.
2 „	6,8 „	3 „	
3 „	9 „	1 „	
4 „	10 „	0 „	

Man konnte zunächst noch annehmen, daß ein Teil der Ladung auf die Staubpartikel übertragen wird, die die Gegen-elektrode gar nicht erreichen, sondern entweichen; folgender Versuch hat aber die Unhaltbarkeit dieser Erklärung dargetan:

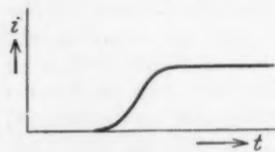


Fig. 3

mittelbar beim Einschalten des Stromes eine große Staubmenge im Rohr, die keine Tendenz zum Entweichen hatte. Auch hier war der Strom zunächst 0 und stieg dann erst langsam

Das Rohr wurde mit einem isolierenden Deckel verschlossen, der nur in der Nähe des Drahtes eine kleine Öffnung hatte, so daß sich der Staub auch längere Zeit ohne abgestelltem Windkessel halten kann. In diesem Falle war un-

auf  
daein  
Ve  
au

hi

kon  
ord  
Fu  
Te  
gel  
laci  
Gre  
die  
ma  
(1)wo  
strüb  
unbe  
erh  
sch  
(2)

auf seinen Höchstwert. Die Polarität hatte keinen Einfluß auf das Resultat.

Bei einer Spannung von 12000 Volt blieb die Stromstärke einige Sekunden lang auf dem Werte 0, um dann langsam im Verlaufe von einigen weiteren Sekunden, später immer schneller, auf ihren Höchstwert (reine Luft) zu steigen (Fig. 3).

Es war somit bewiesen, daß der Staub die Entladung verhinderte.

#### Theorie des Townsendstromes bei Fremdraumladung

Die Sättigungsladung  $x e$  der Schwebeteilchen im Zylinderkondensator im ungestörten Townsendstrom wurde in größensordnungsmäßiger Übereinstimmung<sup>1)</sup> mit den Versuchen, als Funktion des Teilchenradius  $\varrho$ , der Viskosität  $\eta$  des Gases, der Temperatur und der Molekulargeschwindigkeit bereits abgeleitet.<sup>2)</sup> Für die Konkurrenz zwischen Staub- und Ionendladung ergibt sich nun zunächst eine *untere* (nicht erreichte) Grenze  $\bar{\nu}$  für diejenige Zahl  $\nu$  der Teilchen pro Volumeneinheit, die den Strom eben zum Verschwinden bringen, dadurch, daß man ansetzt:

$$(1) \quad \bar{\nu} x e = q,$$

wo  $q = n e$  die Ionenraumladeung des normalen Townsendstromes bedeutet.

Mit den Abmessungen, die in der Gasreinigungstechnik üblich sind, erhält man z. B. für  $n$  die Größenordnung  $10^8/\text{cm}^3$  und es ergibt sich demnach für  $\bar{\nu}$  in Luft:

Tabelle 1

$\varrho$ (cm)	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
$\frac{x}{\bar{\nu}}$	4640 21600	378 265000	28 3570000

Die Verteilung des Potentials in der raumladungsbeschwerden Townsendentladung im Zylinderkondensator ( $a, A$ ) erhält man bekanntlich durch die Kombination der Poisson-schen Differentialgleichung:

$$(2) \quad \Delta \varphi = -4\pi q$$

1) W. Deutsch, Ann. d. Phys. [5] 4. H. 6. S. 825. 1930.

2) W. Deutsch, Ann. d. Phys. 68. S. 335. 1922.

mit der Kontinuitätsbedingung:

$$(3) \quad i = 2\pi r K X q,$$

wo  $i$  den Strom pro Längeneinheit,  $K$  die Ionenbeweglichkeit,  $X$  die radiale ( $r$ ) Feldstärke und  $q$  die Ionendichte im Punkte  $r$  bedeutet.<sup>1)</sup>

Unterscheiden wir nunmehr zwischen der Raumladung der Ionen  $q_i$  und der des Staubes  $q_s$  und bezeichnen<sup>2)</sup> die Beweglichkeit des letzteren mit  $w$ , so gehen diese Gleichungen über in die Grundgleichungen für den „gestörten Townsendstrom“:

$$(4) \quad \Delta \varphi = -4\pi (q_i + q_s),$$

$$(5) \quad i = 2\pi r X (K q_i + w q_s);$$

$q_s$  kann nun offenbar nicht größer sein, als diejenige Ionenraumladung, die bei ungestörter Ausbildung der Korona auftritt, die Beweglichkeit  $w$  des Staubes aber ist selbst bei Sättigung nur etwa der tausendste Teil der Ionenbeweglichkeit und es ist daher der „Staubstrom“:  $2\pi r X w q_s$  als absolut kleine Größe, praktisch für das Folgende ohne wesentliches Interesse, so daß an Stelle von (5) zu setzen ist:

$$(6) \quad i = 2\pi r X K q_i.$$

Für denjenigen Teil des Vorganges, in dem dieser Ionenstrom eine Rolle spielt, findet infolge des elektrischen Windes — bei strömenden Gasen auch vielfach infolge Turbulenz — eine Durchmischung des Gases statt, die die Staubladungskonzentrationen im ganzen Inneren des Entladungsgefäßes ausgleicht.<sup>3)</sup> Wir setzen daher in erster Annäherung  $q_s$ , unabhängig vom Radius  $r$  an.

Wir lösen nach dem Vorgang Townsend's<sup>4)</sup> das Gleichungspaar (4) und (6) angenähert, indem wir die gesamte Raumladung  $q_i + q_s$  als klein voraussetzen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß

1) Vgl. z. B. J. J. Thomson, „Elektrizitäts-Durchgang in Gasen.“ S. 428. B. G. Teubner, Leipzig 1906.

2) In Übereinstimmung mit der Bezeichnung in früheren Arbeiten.

3) Über derartige Strömungen vgl. W. Deutsch, Ann. d. Phys., a. a. O., S. 343. 1922; R. Ladenburg u. W. Tietze, a. a. O., sowie W. Deutsch, Ann. d. Phys., a. a. O. 1931.

4) J. S. Townsend, „Die Ionisation der Gase“ in Marx: Hdb. d. Radiologie 1. S. 331. Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1920.

dann in einem ziemlich weiten Spannungsgebiet die exakteren Lösungen<sup>1)</sup> der für den ungestörten Vorgang geltenden Differentialgleichungen nur mehr oder weniger unwesentliche Korrekturen liefern. Aus (6) folgt dann, indem für  $X$  das statische Feld gesetzt wird, annähernd:

$$(7) \quad i = \frac{2 \pi q_i K v}{\lg \frac{A}{a}},$$

wo  $v$  die aufgedrückte Spannung bedeutet.

Ist die Längeneinheit eines Rohres vom Radius  $A$ , gleichmäßig von Ionen gleichen Vorzeichens mit der Ladungsdichte  $q$  erfüllt, so ist gemäß der Theorie des logarithmischen Potentials die Arbeit, die notwendig ist, um die Ladungseinheit (desselben Vorzeichens) vom Zentrum (Ausströmer) bis an den Zylinder zu schaffen:

$$-\int_0^A X dr = -\int_0^A \frac{2 r^2 \pi q}{r} dr = -A^2 \pi q,$$

d. h. die dafür benötigte Elektrodenspannung ist numerisch gleich der *Gesamtladung* pro Längeneinheit.

Man kann nun die Townsendsche Bedingung des Durchbruchs auch in folgender Weise formulieren:

Für den Austritt der Ionen aus der Zone der Korona ist eine Arbeit  $V$  (Anfangsspannung) notwendig, die geleistet wird durch die vereinigte Wirkung der äußeren Arbeit  $v$  (d. i. die aufgedrückte Spannung), und der Arbeit, die zur Überwindung der Raumladung notwendig ist:

$$V = v - A^2 \pi q = v - A^2 \pi (q_i + q_s)$$

oder:

$$(8) \quad V + \pi q_s A^2 = v - \pi q_i A^2.$$

Da nach Gleichung (7) der Strom auch bei Anwesenheit von Staubladung nur von  $q_i$  abhängig ist, so macht sich die Störung, die der normale raumladungsbeschwerde Townsendstrom<sup>2)</sup>:

$$i = \frac{2 K}{A^2 \lg \frac{A}{a}} v (v - V)$$

1) J. S. Townsend, Phil. Mag. 28. S. 83ff. Juli/Dez. 1914.

2) J. S. Townsend, a. a. O., Hdb. d. Radiologie. S. 332.

durch die Fremdladung erfährt, einzig und allein durch eine Erhöhung der Anfangsspannung bemerkbar, die „Durchbruchsarbit“  $V$  ist also scheinbar erhöht um die Durchbruchsarbit:  $\pi q_s A^2$  für die Staubraumladeung. Es ergibt sich somit als Charakteristik:

$$(9) \quad i = \frac{2K}{A^2 \lg \frac{A}{a}} v (v - \{V + \pi q_s A^2\}).$$

Selbst wenn die Zahl  $v$  der Schwebeteilchen in dem betrachteten Augenblick bekannt wäre, ist  $q_s$  in Gleichung (9) zunächst unbestimmt, denn die Aufladung der Teilchen zur Zeit  $t$  ist von der Vorgeschichte dieser Aufladung in der jeweiligen Ionenraumladeung  $q_i$  abhängig.

Es ist nunmehr die Frage zu entscheiden, ob Gleichung (9) noch gültig bleibt, wenn  $i$  verschwindet; die entsprechende Staubraumladeung bezeichnen wir mit  $\bar{q}_s$ ; es ist dann:

$$(10) \quad v = V + \pi \bar{q}_s A^2.$$

Bezeichnen wir ferner die Raumladung für den *ungestörten* Townsendstrom mit  $q_{i0}$ , so folgt dafür gemäß Gleichung (8) für dieselbe Spannung  $v$ :

$$(11) \quad v = V + \pi q_{i0} A^2.$$

Mithin ist:

$$(12) \quad q_{i0} = \bar{q}_s.$$

Bringt man also so viel Staub in das Gas, bis der Strom verschwindet, dann ist die Staubladung so groß geworden, wie es ehedem die Ionenladung war; d. h. sie fällt ganz in die Größenordnung der für die Gültigkeit der Townsendschen Überlegungen maßgebenden Raumladungen; die Voraussetzungen sind daher bis zu dieser Grenze erfüllt.

Die Beziehung (10) setzt uns in den Stand, die Staubraumladeung  $\bar{q}_s$  zu messen durch Bestimmung der scheinbaren Anfangsspannung  $\bar{v}$ :

$$\bar{q}_s = \frac{\bar{v} - V}{\pi A^2}.$$

Wenn die Spannung  $v$  plötzlich an die Elektroden gebracht wird, so sind in diesem Augenblick die Schwebeteilchen noch ungeladen und es muß sich nach der hier zu vernachlässigenden, äußerst kleinen Aufbauzeit der Entladung die normale Ionen-

raumladung  $q_{i0}$  einstellen; während nun die Adsorption vor sich geht, tritt gleichzeitig auch ein Abwandern und Abscheiden der sukzessive geladenen Schwebeteilchen ein und es muß zunächst die Frage diskutiert werden, ob die Sättigung der Schwebeteilchen in derart kurzer Zeit vor sich geht, daß während dieser Zeit die Abscheidung zu vernachlässigen ist. Um das zu entscheiden muß, näher auf den Vorgang der Ionenadsorption eingegangen werden.

Wir setzen zunächst zur Abkürzung in Gleichung (8):

$$(13) \quad q_i + q_s = \frac{v - V}{A^2 \pi} = m.$$

Die sekundliche, auf ein Teilchen wirkende Ionenstoßzahl in der Dichte  $q_i$  beträgt<sup>1)</sup>:

$$(14) \quad y = \frac{2 \varrho^3 \pi u}{3 e} \frac{q_i}{e},$$

wo  $u$  die Molekulargeschwindigkeit des betreffenden Gases bedeutet. Während der Zeit  $t$  sinkt  $q_i$  vom Anfangswert  $q_{i0}$  auf den Wert  $q_i$ ; die Gesamtzahl  $S$  der Stöße, die das Teilchen bis dahin zu beeinflussen suchen, ist daher:

$$(15) \quad S = \int_0^t y dt = \frac{2 \varrho^3 \pi u}{3 e} \int_0^t q_i \cdot dt.$$

Der größte Teil dieser Stöße geschieht mit der mittleren Molekularenergie  $L$ ; es sind aber außerdem bei der Stoßzahl  $S$  noch Stöße bis zur Energie  $L' = \varphi^2 L$  möglich, wo<sup>2)</sup>

$$(16) \quad \frac{\sqrt{\pi}}{4 S} = \int_{\varphi}^{\infty} \varphi^2 e^{-\varphi^2} d\varphi = H,$$

die eine Sättigung der Teilchen bis zur Grenze<sup>3)</sup>:

$$(17) \quad \xi = \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\varrho L'}{e^2}} \right)^2$$

veranlassen. Die Fremdraumladung wird daher zur Zeit  $t$ :

1) W. Deutsch, a. a. O., Ann. d. Phys. **68**, S. 337ff. 1922.

2) W. Deutsch, a. a. O., Ann. d. Phys. S. 338. 1922; Korrekturen in: W. Deutsch, Ztschr. f. techn. Phys. **6**, H. 9, S. 432. 1925.

3) Ebenda S. 340 sowie Korrekturen in Ztschr. f. techn. Phys. 1925.

$$(18) \quad q_s = \nu \xi e = \nu e \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\varrho L}{e^2}} \right)^2 = \nu e \left( \frac{1}{2} + \varphi \sqrt{\frac{\varrho L}{e^2}} \right)^2$$

und aus (13):

$$(19) \quad q_i = m - \nu e \left( \frac{1}{2} + \varphi \sqrt{\frac{\varrho L}{e^2}} \right)^2$$

oder

$$(20) \quad \varphi = \frac{e}{\sqrt{\varrho L}} \left( \sqrt{\frac{m - q_i}{\nu e}} - \frac{1}{2} \right).$$

Betrachtet man  $S$  als eine Funktion von  $q_i$ , so ist durch Gleichung (20) für spezielle Werte von  $q_i$  die Größe  $\varphi$  und durch Einsetzen im Gleichung (16) auch  $S$  bestimmt. Man kann sich dabei bekannter Tabellen bedienen, denn  $H$  lässt sich durch partielle Integration umwandeln in:

$$H = \frac{1}{2} \varphi e^{-\varphi^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} (1 - \Phi),$$

wo  $\Phi$  die Wahrscheinlichkeitsfunktion:

$$\Phi = \int_0^\varphi e^{-\varphi^2} d\varphi$$

ist. Für  $\varphi > 3$  ist  $H$  annähernd:  $\frac{1}{2} \varphi e^{-\varphi^2}$ . In Fig. 4 ist der Verlauf von  $H$  bis  $\varphi = 3$  dargestellt.

Um nun aus der eben berechneten Stoßzahl  $S$  auch noch die zeitliche Abhängigkeit der Raumladung abzuleiten, benutzen wir Gleichung (15), wobei ein einfaches graphisches Verfahren angewendet werden möge. Wird nämlich die Größe:

$$z = \frac{3 e}{2 \varrho^2 \pi u} S = \int_0^t q_i dt$$

als Funktion der Raumladung  $q_i$  in der eben beschriebenen Weise berechnet und als Ordinate aufgetragen, so gilt für kleine Differenzen annähernd:

$$\Delta t = \frac{\Delta z}{q_i}.$$

Durch Zusammensetzen der  $\Delta t$  gelingt es also, graphisch  $q_i$  und somit gemäß (13) auch  $q_s$  als Funktion von  $t$  darzustellen.

In Anlehnung an Tab. 1 auf S. 851 ist diese Rechnung beispielweise für  $3,6 \cdot 10^6$  Teilchen von  $10^{-5}$  cm Radius und für  $m = 10^8 \cdot e$  für gewöhnliche Luft durchgeführt worden; es ergibt sich die in Fig. 5 (I) dargestellte Zeitabhängigkeit der Staub-

raumladung. In derselben Figur ist noch die Aufladung dargestellt (II), die man rechnerisch erhält, wenn sämtliche Stöße in der Ionenraumladung  $q_{i0} = m$  zu Aufladungen der Teilchen führen würden (was ja wegen der Abstoßungskräfte nicht möglich ist). Ferner zeigt noch die Kurve (III), wie die Sättigung verläuft, wenn man annehmen würde, daß während dieses Vorganges die Teilchen in der konstanten Raumladungsdichte  $q_{i0} = m$  sich befänden (während sie sich in Wirklichkeit schon nach 1 Sek. nur noch in etwa  $1/10 q_{i0}$  befinden).

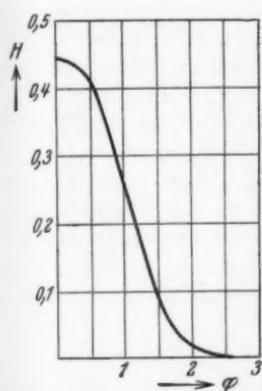


Fig. 4

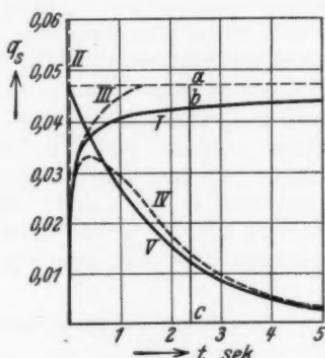


Fig. 5

Die Aufladung der Schwebeteilchen geht demnach in der ersten tausendstel Sekunde fast ungehemmt (d. h. gemäß Kurve II) vor sich und zwar ungefähr bis zu halben Sättigung; bis 0,2 Sek. hat das Absinken der Ionenraumladung praktisch noch keinen Einfluß und die Teilchen haben sich zu etwa 75 Proz. gesättigt; nach 1 Sek. ist die Sättigung bereits bis zu 90 Proz. vorgedrungen, während theoretisch eine volle Sättigung erst nach unendlich langer Zeit erfolgen würde.

Da sich bei den üblichen Dimensionen der Gasreinigungs-technik in der Zeit von 0,2 Sek. selbst bei voller Sättigungs-ladung der Teilchen nur etwa 8 Proz. abscheiden würden (nach  $1/2$  Sek.: 18 Proz., nach 1 Sek.: 33 Proz.), so tritt in der Tat praktisch eine 75 proz. Sättigung ein, noch bevor eine nennens-werte Abscheidung erfolgt ist.

Ist  $i_0$  der „normale“ Strom ohne Fremdraumladung, so folgt aus Gleichung (7) für die gleiche Spannung  $v$ :

$$(21) \quad \frac{i}{i_0} = \frac{q}{q_{i_0}},$$

d. h. aus Fig. 5 (Kurve I) läßt sich ohne weiteres auch das Absinken des Stromes zur Zeit  $t$  ablesen, indem man das Verhältnis bildet:  $\frac{(a\ b)}{(a\ c)}$ . Demnach würde bei  $3,6 \cdot 10^6$  Teilchen vom Radius  $10^{-5}$  der Sprühstrom momentan auf die Hälfte des Normalstroms und weiterhin in einigen zehntel Sekunden auf ein Fünftel des Normalstroms absinken, dann aber über viele Sekunden hindurch seinen geringen Wert kaum ändern; selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß keine Abscheidung stattfindet.

Würde man dem Vorgang jedoch die konstante Raumladung  $q_{i_0}$  zugrunde legen, so würde bereits nach 1,5 Sek. der Strom erloschen sein. In Wirklichkeit wird aber während 1,5 Sek. ein ganz erheblicher Teil der Schwebeteilchen niedergeschlagen, so daß auch für den Abscheidungsvorgang zwischen 0,2 und 1,5 Sek. praktisch kein großer Fehler entsteht, wenn konstante Ionenraumladung  $q_{i_0}$  zugrunde gelegt wird.

#### Nicht stationärer Fall

Jetzt ist es auch möglich, die zeitliche Entwicklung des Townsendstromes, sowie der Abscheidung für den Fall eines ruhenden Gases im zylindrischen Koronafeld zu verfolgen, wenn dieses Feld plötzlich (zur Zeit  $t = 0$ ) dem (unendlich langen) Entladungsgefäß aufgedrückt wird.

Wenn die Zahl der Teilchen etwa in der Größenordnung liegt, die für das Verschwinden des Stromes eben noch erforderlich ist, so kann, wie vorhin gezeigt wurde, die Ionenraumladung  $q_i$ , als konstant (und zwar gleich  $q_{i_0}$ ) angenommen werden und es folgt daher aus Gleichung (15) und (16):

$$(22) \quad H = \frac{3 e}{8 \sqrt{\pi} q^2 u q_{i_0}} \cdot \frac{1}{t}.$$

Die nunmehr als zeitlich variabel anzusehende Teilchenmenge ergibt mit dem aus Gleichung (22) folgenden  $\varphi$  eine Staubraumladung, die aus Gleichung (18) zu bestimmen ist; es wird aber anderseits während der Zeit  $dt$  an der Peripherie

die Teilchenmenge:  $2A\pi r c d t$ , wo  $c = X_A w$  niedergeschlagen<sup>1)</sup>, die der Abnahme der gesamten Teilchenmenge:  $A^2 \pi r$  entsprechen muß:

$$- A^2 \pi d r = 2A\pi r X_A w dt.$$

Die Teilchenbeweglichkeit  $w$  hängt hier gemäß der Stokeschen Beziehung von der augenblicklichen Ladung des Teilchens ab<sup>2)</sup>:

$$(23) \quad w = \frac{\xi e}{6\pi\eta q} = \frac{q_s}{6\pi\eta\varphi r},$$

so daß sich ergibt:

$$(24) \quad d r = - \frac{2X_A}{A} \frac{q_s}{6\pi\eta q} d t$$

und aus (18):

$$- d r = r \frac{2X_A e}{6\pi\eta q A} \left( \frac{1}{2} + \varphi \sqrt{\frac{\varphi L}{e^2}} \right)^2 \cdot d t.$$

Da zur Zeit  $t = 0$  die Teilchenzahl gleich  $r_0$  ist, haben wir:

$$(25) \quad \lg \frac{r_0}{r} = \frac{2X_A e}{6\pi\eta q A} \int_{0}^t \left( \frac{1}{2} + \varphi \sqrt{\frac{\varphi L}{e^2}} \right)^2 \cdot d t.$$

Die numerische Auswertung ist auch hier wieder sehr einfach: man bestimmt für spezielle Werte von  $t$  aus Gleichung (22) die Größe  $H$ , aus der sich  $\varphi$  ergibt und erhält z. B. durch graphisches Planimetrieren aus Gleichung (25) die Werte von  $\lg r_0/r$  und somit von  $r$ ; dann sind in Gleichung (18) die dem Zeitpunkt  $t$  entsprechenden Werte von  $v$  und  $\varphi$  gegeben und somit  $q_s$  als Funktion von  $t$  bestimmt.

Für die Verhältnisse unseres vorhin behandelten Beispiels ergibt sich so Kurve IV, Fig. 5, die nur in der ersten halben Sekunde wesentlich von derjenigen Kurve abweicht, die man erhalten würde, wenn man statt der im Laufe der Zeit sich ändernden Wanderungsgeschwindigkeit  $w$  deren Höchstwert einsetzt (Kurve V).

Ebenso wie früher wird aus Kurve IV und V der entsprechende Stromverlauf ermittelt: Fig. 6. Man erkennt, daß die Zahl  $r = 3,6 \cdot 10^6$  der Schwebeteilchen noch nicht ganz

1) W. Deutsch, Ann. d. Phys. 68. S. 343. 1922.

2) W. Deutsch, Ann. d. Phys. 68. S. 341. 1922, Gl. (20).

genügt, um den Strom unmittelbar nach dem Einschalten zum Verschwinden zu bringen.

Es sei daher als weiteres Beispiel für einen typischen Fall der Verlauf der Raumladung und des Stromes für Teilchen von  $10^{-4}$  cm Halbmesser gemäß Tab. 1 auf S. 851 berechnet, wobei aber  $v$  als Vielfaches von  $\bar{v}$  vorausgesetzt werde. Wir nehmen z. B.  $v = 3 \cdot 10^6$ .

Wieder wird im ersten Augenblick, ähnlich wie es die Kurve IV, Fig. 6, zeigt, der normale Strom fließen, dieser wird aber bereits nach einer fast unmerkbar kleinen Zeit wieder verschwunden sein, nachdem er den Schwebeteilchen eine Raumladung  $q_{i0}$  erteilt hat.

Man erkennt das auch aus Gl. (20), aus der für  $v = v_0 = 3 \cdot 10^6$  und  $q = 10^{-4}$  cm für alle Werte von  $q_i$  in der Nähe von  $q_{i0}$  ( $= 10^8 e$ ), die Größe  $\varphi$  nahe gleich 1 und somit gemäß Gleichung (16) die Stoßzahl  $S$  äußerst klein bleibt; es kommt demnach zu keiner erheblichen Anzahl von Stößen mehr und es muß gemäß Gleichung (15)

auch bei endlicher Vermehrung der Zeit  $t$  die Raumladung  $q_i$  unter einem äußerst kleinen Betrag bleiben. Für eine derart hohe Staubzahl befinden sich also die Teilchen noch im Zustande der unbegrenzten Ladungsaufnahme (II von Fig. 5), für die jeder neue Ionenstoß eine Aufladungsvermehrung des Schwebeteilchens bedeutet:  $\xi = S$ . Es ist daher gemäß Gleichung (15) und (18):

$$(26) \quad dq_s = v_0 e dS = \frac{2 \varrho^2 \pi u v_0}{3} q_i dt = k q_i dt,$$

wo zur Abkürzung:

$$(27) \quad k = \frac{2 \varrho^2 \pi u v_0}{3}$$

gesetzt ist. Mit Hilfe von Gleichung (13) folgt dann:

$$\frac{dq_i}{q_i} = -k dt$$

und da für  $t = 0$ ,  $q_i = q_{i0}$ :  $q_i = q_{i0} e^{-kt}$  und, wieder gemäß Gleichung (13):

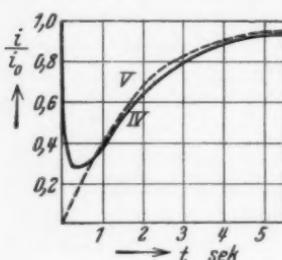


Fig. 6

ze  
Be  
Se  
ist  
(2  
Si  
la  
Gu  
(3  
dr  
ne  
sel  
du  
(32  
un  
(33  
wir  
erst  
 $\varphi$  >  
auc  
der

$$(28) \quad q_s = q_{i0} (1 - e^{-kt}).$$

Hier hat das der Gesamtoberfläche des Staubes im Kubikzentimeter proportionale  $k$  einen so hohen Wert (in unserem Beispiel gleich: 314), daß bereits nach einigen hundertstel Sekunden die Ladung  $q_s$  von 0 auf den Endwert  $q_{i0}$  erfolgt ist; das einzelne Schwebeteilchen besitzt dann die Ladung:

$$(29) \quad \xi_0 = \frac{q_{i0}}{\nu_0 e}.$$

Sie ist gering, es kommt aber immerhin auf Grund dieser Aufladung nunmehr zu einer Abscheidung, für deren Verlauf Gleichung (24) maßgebend ist; wir setzen zur Abkürzung:

$$(30) \quad \frac{2 X_A}{A} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta \varrho} = \mu$$

und erhalten:

$$(31) \quad d\nu = -\mu q_s dt.$$

Wir wollen nunmehr nur bis zu demjenigen Bereich vordringen, in dem man noch (wie eben berechnet):  $q_s = q_{i0}$  annehmen kann; es wird sich ergeben, daß diese Bedingung mit sehr großer Genauigkeit durch einen längeren Zeitraum hindurch gültig bleibt; es ist für diesen Bereich also:

$$(32) \quad d\nu = -\mu q_{i0} dt$$

und gemäß Gleichung (15):

$$(33) \quad dS = \frac{2 e^2 \pi u}{3 e} q_i dt.$$

Hier ist gemäß Gleichung (16)

$$S = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{1}{H};$$

wir setzen nun annähernd (vgl. S. 856)  $H = \frac{1}{2} \varphi e^{-\varphi^2}$ , was zwar erst nach einer so großen Anzahl von Stößen erlaubt ist, daß  $\varphi > 3$  ist; die Unterschiede gegen die Funktion  $H$  sind aber auch unterhalb  $\varphi = 3$  nicht so bedeutend, daß sie den Verlauf der Funktion  $q_s$  auch nur merklich zu stören vermögen.

Aus (16) ergibt sich dann:

$$dS = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{dH}{H^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{\varphi^2 e^{-\varphi^2} d\varphi}{(\frac{1}{2} \varphi e^{-\varphi^2})^2} = \sqrt{\pi} e^{\varphi^2} d\varphi.$$

Auch Gleichung (20) vereinfacht sich für  $q_s = q_{i_0}$  unter Vernachlässigung der Größe  $\frac{1}{2}$ :

$$(34) \quad q = \frac{e}{\nu \varrho L} \sqrt{\frac{q_{i_0}}{\nu e}} = \sqrt{\frac{q_{i_0} e}{\nu \varrho L}}$$

und

$$\frac{d q}{d \nu} = - \sqrt{\frac{q_{i_0} e}{\varrho L}} \nu^{-\frac{3}{2}}.$$

Man erhält so:

$$\frac{d S}{d \nu} = \frac{d S}{d q} \frac{d q}{d \nu} = - \sqrt{\frac{\pi e q_{i_0}}{\varrho L}} \nu^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{q_{i_0} + e}{\nu \varrho L}},$$

so daß aus (32) und (33) folgt:

$$(35) \quad q_i = \frac{3 e \mu q_{i_0}}{2 \varrho^2 u} \sqrt{\frac{q_{i_0} e}{\pi \varrho L}} \nu^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{q_{i_0} + e}{\nu \varrho L}}$$

Die Exponentialfunktion wächst mit abnehmendem  $\nu$  viel erheblicher, als die Funktion  $\nu^{-\frac{3}{2}}$  sinkt;  $q_i$  bleibt daher für  $\nu < \nu_0$  so lange unmeßbar klein, als die Größenordnungen der beiden Funktionen voneinander abweichen, dann aber wächst  $q_i$  sehr steil an, so daß man von einem „Endwert“  $v_1$  sprechen kann, der durch die Gleichung:

$$(36) \quad q_{i_0} = \frac{3 e \mu q_{i_0}}{2 \varrho^2 u} \sqrt{\frac{q_{i_0} e}{\pi \varrho L}} v_1^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{q_{i_0} + e}{v_1 \varrho L}}$$

definiert ist.

Wir sind auf diese Weise zu einer Teilchenzahl  $v_1$  gekommen, die offenbar wiederum in derjenigen Größenordnung liegt, wie sie in der Tabelle auf S. 851 für das Verschwinden des Stromes gerade eben ausreicht und man erhält daher den weiteren Verlauf des Vorganges mit guter Annäherung, wenn man, wie auf S. 859 erwähnt wurde, nunmehr den Höchstwert der Wanderungsgeschwindigkeit

$$(37) \quad w_h = \frac{q_{i_0}}{6 \pi \eta \varrho v_1}$$

dem Restverlauf zugrunde legt; es ist dann nach (30):

$$(38) \quad \nu = v_1 e^{-\mu \frac{q_{i_0}}{v_1} t},$$

und da der konstanten Wanderungsgeschwindigkeit auch eine konstante Sättigungsladung  $\xi_h$  entspricht:

$$(39) \quad q_s = v_1 \xi_h w e^{-\mu \frac{q_{i_0}}{v_1} t} = q_{i_0} e^{-\mu \frac{q_{i_0}}{v_1} t}.$$

Es ist auf diese Weise möglich gewesen, den Gesamtverlauf des Raumladungsvorganges aus einzelnen Stücken (*AB*, *BC*, *CD* in Fig. 7) zusammenzusetzen, wobei *CD* graphisch leicht so an *BC* angesetzt werden kann, daß die beiden Tangenten an einer gewissen Stelle übereinstimmen. Freilich wäre es auch möglich gewesen, den Gesamtverlauf durch Lösung einer einzigen, aus den Ansätzen folgenden Differentialgleichung zu bestimmen; in geschlossener Form kann aber eine solche Lösung nicht erhalten werden.

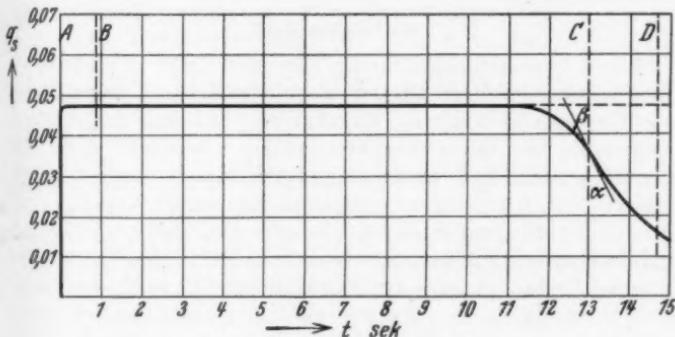


Fig. 7

Der Rechungsgang möge nun an Hand des auf S. 860 gegebenen Beispieles noch einmal verfolgt werden:

Nach Gleichung (28) werden die Schwebeteilchen unmittelbar nach dem Einschalten ( $10^8 e$ ) in einigen hundertstel Sekunden so aufgeladen, daß sie die nunmehr konstante Raumladung  $q_{i_0} = 10^8 e = 4,77 \cdot 10^{-2}$  ergeben (Kurve *AB*). Gleichung (35) wird:

$$q_i = 3470 \frac{e^{4,17 \cdot 10^6 / v}}{\sqrt{v^3}};$$

wird  $q_i$  als Funktion von  $v$  aufgetragen und graphisch nach der auf S. 856 gegebenen Regel [unter Berücksichtigung von (31)] integriert, so ergibt sich Kurve  $\alpha$  (Fig. 7).

Aus Gleichung (36) erhält man den Wert  $v_1 = 0,46 \cdot 10^6$ . Mit diesem Wert wird Gleichung (39):  $q_s = 4,77 \cdot 10^{-2} e^{-41 t}$

(Kurve  $\beta$ , die erst von einer willkürlichen Abszisse aufgetragen und dann durch Verschieben nach rechts an  $\alpha$  angesetzt wurde).

Abgesehen von dem Stromstoß im ersten Augenblick (bei  $A$ ), den ein technisches Milliamperemeter nicht anzeigt, verläuft der Townsendstrom bei  $3 \cdot 10^6$  Teilchen von  $10^{-4}$  cm Halbmesser also so, daß zunächst während etwa 11,5 Sek. kein Strom fließt; während etwa 1 Sek. steigt dieser dann aber langsam an, verläuft während weiterer 3 Sek. ungefähr linear, um im Verlaufe weiterer 3 Sek. langsam auf seinen konstanten Endwert zu kommen. Das ist aber phänomenologisch in völliger Übereinstimmung mit dem Resultat des auf S. 850 beschriebenen Versuches.

#### Stationärer Fall

Von besonderer praktischer Bedeutung für die Technik der elektrischen Gasreinigung ist nunmehr die Untersuchung der Vorgänge, die sich im zylindrischen Koronafeld abspielen, wenn das von Schwebeteilchen erfüllte Gas nicht mehr als ruhend angenommen wird, sondern mit konstanter Geschwindigkeit  $U$  durch das Entladungsrohr hindurchfließt.

Die bisherigen Entwicklungen genügen prinzipiell vollauf, um auch diesen Fall zu behandeln, denn es ist offenbar für das Schicksal einer abgegrenzten Gasmenge, der nach und nach ihre Schwebeteilchen entzogen werden, gleichglütig, ob diese Abscheidung im ruhenden oder bewegten Gas geschieht; dem zeitlichen Verlauf der Raumladung, die in den Figg. 5 bis 7 dargestellt ist, entspricht also ein völlig gleicher räumlicher, d. h. auf die Längserstreckung  $x$  des Entladungszylinders bezogener; der Maßstab der Abszisse ist dabei gemäß  $x = U \cdot t$  zu reduzieren.

Wenn wir also annehmen (um auf das eben erwähnte Beispiel zurückzugreifen): in ein Rohr vom Radius 15 cm ströme mit einer Geschwindigkeit von 1 m/Sek. ein dichter Nebel von  $3 \cdot 10^6$  Teilchen im Kubikzentimeter, die einen Halbmesser von  $10^{-4}$  cm haben, so ersehen wir aus Fig. 7, daß bereits nach einigen Zentimetern (entsprechend hundertstel Sekunden) kein Sprühen mehr eintritt. Nur wenn die Rohrlänge größer ist als 11,5 m, kann man erwarten, daß sich auf dieser Länge soviel abgeschieden hat, daß auf weiteren etwa 7 m eine fast völlige Reinigung zu erzielen ist, so daß also hier etwa 20 m Reinigungslänge erforderlich sind.

Das Resultat dieser Überlegungen, daß nämlich ein und derselbe Koronaausströmer in seiner Längserstreckung nicht gleichmäßig sprüht, sondern daß auf eine größere Länge von einigen Metern hin eine „Zone des Schweigens“ eintreten kann, wird durch die Erfahrungen der elektrischen Gasreinigungs-technik auf das beste bestätigt und zwar besonders in denjenigen Fällen, in denen ein rasch kondensierter dichter Nebel abgeschieden werden soll. Wenn dabei im Gang des täglichen Betriebes Schwankungen der Geschwindigkeit auftreten, so bemerkt man entsprechende starke gegensinnige Schwankungen der aufgenommenen Gesamtstromstärke; es ist in solchen Fällen geradezu möglich, den Gasmengenmesser als Milliamperemeter zu benutzen.

Auch diese Erscheinung folgt aus Fig. 7: Bei größerer Geschwindigkeit verschiebt sich jene Grenze, die das Einsetzen der Korona kennzeichnet nach der Austrittsseite des Gases zu, so daß nur noch ein kürzerer Teil der Abscheidungslänge zur Emission übrigbleibt: der Gesamtstrom hat sich verringert. Reguliert man an derartigen Anlagen die Elektrodenspannung, so machen sich diese Erscheinungen sofort durch die Trägheit bemerkbar, mit der der Strom den Spannungsänderungen folgt.

Dieser der Länge  $l$  des Entladungsrohres entsprechende Gesamtstrom  $J$  ist gemäß Gleichung (21):

$$(40) \quad J = \int_0^l i \, dx = \frac{i_0}{q_{i0}} \int_0^l q_i \, dx = \frac{i_0 U}{q_{i0}} \int_0^T q_i \, dt,$$

wo  $T = l/U$ ; er ist also durch graphische Integration aus Fig. 7 leicht bestimmbar.

In erster Annäherung kann dieser Gesamtstrom in geschlossener Form auch dadurch als Funktion der Geschwindigkeit  $U$  dargestellt werden, daß man  $v_1$  als die Grenze zwischen normalem Townsendstrom und gänzlicher Stromlosigkeit annimmt. Es ist dann:

$$(41) \quad J = i_0 (l - l_1) = i_0 (l - U T_1).$$

Hier folgt  $T_1$  aus dem Abscheidungsgesetz der Gleichung (31), das mit  $q_s = q_{i0}$  übergeht in:

$$v_0 - v_1 = \mu q_{i0} T_1,$$

so daß man erhält:

$$(42) \quad J = i_0 \left( l - U \frac{v_0 - v_1}{\mu q_{i_0}} \right).$$

In erster Annäherung nimmt also der Gesamtstrom mit zunehmender Geschwindigkeit linear ab; er verschwindet gänzlich, wenn die Geschwindigkeit größer wird als:

$$U_1 = l \frac{\mu q_{i_0}}{v_0 - v_1},$$

wo  $v_1$  durch Gleichung (36) bestimmt ist.

#### Abscheidungsmenge

Bei der Anwendung auf die elektrische Gasreinigung spielt die Menge der abgeschiedenen Schwebeteilchen und mit ihr der Reinigungsgrad selbstverständlich die Hauptrolle.

Solange Konkurrenzen zwischen Ionenladung und Staubladung noch nicht in Erscheinung treten, wird die am Ende  $l$  eines Reinigungsrohres ( $R$ ) noch enthaltene Teilchenmenge  $v$  bei der Geschwindigkeit  $U$  und der Feldstärke  $F$  durch folgende Formel<sup>1)</sup> erhalten:

$$(43) \quad v = v_0 e^{-\frac{2 F w}{R U} l}.$$

Der „Reinigungsgrad“ ist mithin:

$$(44) \quad \eta = 1 - e^{-\frac{2 F w}{R U} l}.$$

Wenn nun die Teilchenmenge sehr hoch ist, so daß sich die vorhin beschriebenen Vorgänge zeigen, so können wir wieder in erster Näherung den Gasweg  $l$  in 2 Teile zerlegen; im ersten  $l_1$  erfolgt eine praktisch stromlose Abscheidung bis auf die Staubdichte  $v_1$ , im zweiten  $l - l_1$  eine Abscheidung, die angenähert nach Gleichung (43) verläuft;  $v_1$  ist dabei durch Gleichung (36) bestimmt. Der Reinigungsgrad im stromlosen Teil beträgt demnach

$$(45) \quad \eta_1 = \frac{v_0 - v_1}{v_0} = 1 - \frac{v_1}{v_0},$$

während im „normalen Bereich“:

$$(46) \quad l - l_1 = l - U T_1 = l - U \frac{v_0 - v_1}{\mu q_{i_0}},$$

$$\eta_2 = 1 - e^{-\frac{2 F w}{R U} (l - U \frac{v_0 - v_1}{\mu q_{i_0}})} \quad \text{ist.}$$

1) Ann. d. Phys. 68. S. 344. 1922.

Durch  $\eta_1$  und  $\eta_2$  ist auch der Gesamtreinigungsgrad  $\eta = 1 - (1 - \eta_1)(1 - \eta_2)$  gegeben.

Für das zuletzt betrachtete Beispiel ergibt sich:

$$\eta_1 = 1 - \frac{0,46 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^6} = 0,85 .$$

Es werden also in jener ersten Zone von 11,5 m, in der die Fremdraumladeung die Koronawirkung fast völlig unterdrückt hat, immerhin 85 Proz. der gesamten Schwebeteilchen an die Außenelektrode abgeschieden. Die eingangs erwähnte Beobachtung (S. 848) hat also dadurch ebenfalls ihre Erklärung gefunden.

#### Zusammenfassung

1. Die Charakteristik des raumladungsbeschwerteten Townsendstromes wird durch Fremdraumladeung derart beeinflußt, daß die Anfangsspannung um einen Betrag erniedrigt erscheint, der numerisch gleich ist der gesamten auf die Längeneinheit entfallenden Fremdraumladeung.

2. Bei Abscheidung aus einem ruhenden Gas folgt im allgemeinen einer kurzzeitigen Aufladung der Frempteilchen ein fast stromloser, mit verhältnismäßig geringer Abscheidung verbundener Zeitraum konstanter Fremdraumladeung, bis diejenige Teilchenzahl erreicht ist, bei der eine Sättigung des einzelnen Schwebeteilchens möglich ist, dann nähert sich bei zunehmender Abscheidung der nunmehr durchbrechende Strom immer mehr dem „normalen“ Townsendstrom.

3. Bei Abscheidung aus einem strömenden Gas treten in den räumlich aufeinanderfolgenden Entladungsgebieten dieselben Vorgänge auf, wie sie für das ruhende Gas in zeitlicher Aufeinanderfolge beschrieben werden.

4. Dabei ist das stromlose Gebiet für die Abscheidung nicht verloren, da sich dort ansehnliche Reinigungsgrade erzielen lassen.

(Eingegangen 19. Juni 1931)

***Über ein in der Wellenmechanik auftretendes Integral***  
***Von J. Podolanski***

1. Bei der wellenmechanischen Berechnung der Wechselwirkungsenergie zweier Atome treten im Austauschterm Integrale auf von der Form

$$C = \int \frac{f^{(1)}(1) f^{(2)}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2,$$

wobei  $f^{(1)}$  und  $f^{(2)}$  im allgemeinen komplizierte Raumfunktionen sind, die in einfacheren Fällen rotationselliptische konfokal geschichtete Ladungsverteilungen darstellen. Dieses Integral ist bisher nur für den einfachsten Fall — zwei H-Atome im Grund- bzw. ersten Anregungszustand — von Sugiura<sup>1)</sup> und nach seiner Methode von Kemble und Zener<sup>2)</sup> ausgewertet worden. Für nur wenig kompliziertere Funktionen schon wird die Sugiura'sche Rechnung undurchdringlich; Delbrück<sup>3)</sup>, der die Methode von Sugiura bei der Durchrechnung von Li<sub>2</sub> anzuwenden versucht, muß sehr bald zu Näherungsrechnungen übergehen. Sonst werden  $f^{(1)}$  und  $f^{(2)}$  nach dem Vorbild von Heitler und London<sup>4)</sup> gewöhnlich ersetzt durch einfachere (kugelsymmetrische) Verteilungen.<sup>5)</sup>

Durch eine Modifikation der Methode von Sugiura kann man jedoch das Integral für die allgemeinsten auftretenden Funktionen exakt berechnen. Die Endformel erfordert nur Quadraturen von der Form

$$e^{\alpha x} \int_{-\infty}^x r(x) e^{-\alpha x} dx,$$

1) Y. Sugiura, Ztschr. f. Phys. 45. S. 484. 1927.

2) E. C. Kemble u. C. Zener, Phys. Rev. 33. S. 512. 1929.

3) M. Delbrück, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 36. 1930.

4) W. Heitler u. F. London, Ztschr. f. Phys. 44. S. 462. 1927.

5) Vgl. z. B. E. A. Hylleraas, Ztschr. f. Phys. 51. S. 155. 1928.

worin  $r(x)$  eine ganze rationale Funktion ist. Die Integration läßt sich leicht ausführen nach der Formel

$$e^{\kappa x} \int_{-\infty}^x r(x) e^{-\kappa x} dx = - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r^{(i)}(x)}{x^{i+1}}$$

( $r^{(i)}$  =  $i$ -te Ableitung von  $r$ )

oder nach dieser

$$e^{\kappa x} \int_{-\infty}^x x^n e^{-\kappa x} dx = - \frac{n!}{x^{n+1}} \sum_{i=0}^n \frac{x^i x^i}{i!}.$$

2.  $f^{(1)}$  und  $f^{(2)}$  haben die Form <sup>1)</sup>  $\varphi^{(i)}(a)\varphi^{(k)*}(b)$ , wenn  $\varphi^{(1)}$  und  $\varphi^{(2)}$  die (wasserstoffähnlichen) Eigenfunktionen der wechselwirkenden Systeme sind. <sup>2)</sup> Durch  $a$  und  $b$  soll angedeutet werden, daß die (Polar-)Koordinaten des betreffenden Elektrons auf den einen oder anderen Kern als Koordinatenursprung bezogen sind. Die Kernverbindungsstrecke sei die gemeinsame Polarrachse beider Koordinatensysteme.

Führt man elliptische Koordinaten  $\rho, \mu, \varphi$  ein, so läßt sich das Integral immer auf die Form bringen

$$C = \frac{D^6}{64} \int \frac{w^{(1)}(\varrho_1, \mu_1) w^{(2)}(\varrho_2, \mu_2)}{r_{12}} e^{-\kappa^{(1)} \varrho_1 - \kappa^{(2)} \varrho_2} e^{i m (\varphi_1 - \varphi_2)} \\ \cdot d\varrho_1 d\varrho_2 d\mu_1 d\mu_2 d\varphi_1 d\varphi_2,$$

wobei  $w$  aus  $f$  durch Abspaltung von  $e^{-\kappa e^{\pm im\varphi}}$  und Multiplikation mit  $\varrho^2 - \mu^2$  entsteht. Entwickelt man <sup>3)</sup>  $w^{(1)}$  und  $w^{(2)}$  nach den  $m$ -ten zugeordneten Kugelfunktionen in  $\mu$

$$w^{(\nu)} = \sum v_i^{(\nu)}(\varrho) P_i^m(\mu) \quad (\nu = 1, 2),$$

so enthalten die  $v_i^{(\nu)}(\varrho)$  im allgemeinen einen irrationalen Faktor  $(\varrho^2 - 1)^{m/2}$ . Dagegen sind die Produkte

$$g_i^{(\nu)}(x) = (-1)^{m/2} v_i^{(\nu)}(x) P_i^m(x),$$

$$h_i^{(\nu)}(x) = (-1)^{m/2} v_i^{(\nu)}(x) R_i^m(x)$$

ganze rationale Funktionen. Die  $R_i^m$  sind die bei der Zer-

1)  $f^{(i)}$  ist der konjugiert komplexe Wert der Funktion, die aus  $f^{(1)}$  durch gleichzeitige Vertauschung von  $\varphi^{(1)}$  mit  $\varphi^{(2)}$  und  $a$  mit  $b$  entsteht.

2) Der Fall  $f = \varphi^{(i)}(a)\varphi^{(k)*}(a)$  bzw.  $\varphi^{(i)}(b)\varphi^{(k)*}(b)$  läßt sich elementar erledigen.

3) Die Entwicklung ist für  $f = \varphi^{(i)}(a)\varphi^{(i)*}(b)$  immer endlich, für  $f = \varphi^{(i)}(a)\varphi^{(k)*}(b)$  ( $i \neq k$ ) dann, wenn die beiden Hauptquantenzahlen gleich sind.

legung der Kugelfunktionen zweiter Art auftretenden Ausdrücke (vgl. u.):

$$Q_i^m(x) = P_i^m(x) \log \frac{x+1}{x-1} + R_i^m(x).$$

Aus den  $g_i$  und  $h_i$  bilde man nach den Formeln in I die Polynome<sup>1)</sup>

$$G_i^{(v)}(x) = e^{\kappa^{(v)}x} \int_{-\infty}^x g_i^{(v)}(x) e^{-\kappa^{(v)}x} dx,$$

$$H_i^{(v)}(x) = e^{\kappa^{(v)}x} \int_{-\infty}^x h_i^{(v)}(x) e^{-\kappa^{(v)}x} dx$$

und aus diesen und den  $g_i$  schließlich die Funktionen:

$$a_0(x) = \sum_i \frac{2}{2i+1} G_i^{(1)}(x) G_i^{(2)}(x),$$

$$a_1(x) = \sum_i \frac{2}{2i+1} G_i^{(1)}(x) G_i^{(2)}(1),$$

$$a_2(x) = \sum_i \frac{2}{2i+1} G_i^{(1)}(1) G_i^{(2)}(x),$$

$$b(x) = \sum_i \frac{2}{2i+1} [g_i^{(1)}(x) H_i^{(2)}(x) + g_i^{(2)}(x) H_i^{(1)}(x)].$$

$$A_k(x) = \frac{a_k(x) - a_k(1)}{x-1} - \frac{a_k(x) - a_k(-1)}{x+1}$$

$$k = 0, 1, 2.$$

Dann ist  $C$  gegeben durch:

$$C = \frac{\pi^2 D^6}{8} e^{-(\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)})} \cdot J$$

$$J = a_0(1) \left( \gamma + \log \frac{2 \kappa^{(1)} \kappa^{(2)}}{\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)}} \right) - a_1(-1) e^{2\kappa^{(1)}} E_i(-2\kappa^{(1)})$$

$$- a_2(-1) e^{2\kappa^{(2)}} E_i(-2\kappa^{(2)}) + a_0(-1) e^{2(\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)})} \cdot E_i(-2(\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)}))$$

$$+ e^{\kappa^{(1)}} \int_{-\infty}^1 A_1(x) e^{-\kappa^{(1)}x} dx + e^{\kappa^{(2)}} \int_{-\infty}^1 A_2(x) e^{-\kappa^{(2)}x} dx$$

$$+ e^{\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)}} \int_{-\infty}^1 [b(x) - A_0(x)] e^{-(\kappa^{(1)} + \kappa^{(2)})x} dx.$$

---

1) Es ist übrigens  $\sum_i g_i^{(v)}(x) = \sum_i G_i^{(v)}(x) \equiv 0$ .

$\gamma = 0,57722\dots$  ist die Euler'sche Konstante,

$$E_i(-x) = \int_{\infty}^x \frac{e^{-u}}{u} du \text{ der Integrallogarithmus.}$$

3. Bei der Rechnung wurden neben der Entwicklung von  $\frac{1}{r_{12}}$  in elliptischen Koordinaten<sup>1)</sup> wesentlich folgende zwei leicht zu verifizierende Formeln benutzt:

$$\begin{aligned} \int_{\infty}^x f(x) \log(x \pm 1) dx &= F(x) \log(x \pm 1) - \int_{\infty}^x \frac{F(x)}{x \pm 1} dx \\ \int_{\infty}^x f(x) dx \int_{\infty}^x \frac{g(x)}{x \pm 1} dx &= F(x) \int_{\infty}^x \frac{g(x)}{x \pm 1} dx - \int_{\infty}^x \frac{F(x) g(x)}{x \pm 1} dx \\ F(x) &= \int_{\infty}^x f(x) dx. \end{aligned}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß  $F(x)$  im Unendlichen exponentiell verschwindet. Haben  $F(x)$  und  $g(x)$  insbesondere die Gestalt: Polynom  $(x) \cdot e^{-\kappa x}$ , z. B.  $g(x) = \bar{g}(x) e^{-\kappa x}$ , so lassen sich die rechtsstehenden Integrale noch zweckmäßig umformen, z. B.

$$\begin{aligned} \int_{\infty}^x \frac{g(x)}{x \pm 1} dx &= \int_{\infty}^x \frac{\bar{g}(x) - \bar{g}(\mp 1)}{x \pm 1} e^{-\kappa x} dx \\ &\quad + g(\mp 1) E_i[-x(x \pm 1)]. \end{aligned}$$

Für  $m = 0$  sind die  $R_i^0 = R_i$  von F. Neumann<sup>2)</sup> berechnet worden.  $R_i^m$  findet man für  $m > 0$  am einfachsten nach der Formel

$$R_i^m = (1 - x^2)^{m/2} \left( \frac{d^m R_i}{dx^m} + 2 S_i^m \right),$$

worin  $S_i^m$  eine gebrochene rationale Funktion ist, die man nach der Rekursionsformel

1) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials, S. 341. 1887.

2) F. Neumann, a. a. O. S. 319.

$$S_i^{m+1} = \frac{d S_i^m}{dx} + \frac{1}{1-x^2} \frac{d^m P_i}{dx^m} \quad (S_i^0 = 0)$$

berechnen kann. Aus dieser folgt die Darstellung

$$\begin{aligned} S_i^m &= \frac{1}{1-x^2} \frac{d^{m-1} P_i}{dx^{m-1}} + \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1-x^2} \frac{d^{m-2} P_i}{dx^{m-2}} \right) \\ &\quad + \frac{d^3}{dx^3} \left( \frac{1}{1-x^2} \frac{d^{m-3} P_i}{dx^{m-3}} \right) + \cdots + \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} \left( \frac{1}{1-x^2} P_i \right). \end{aligned}$$

Jena, Theoretisch-physikalisches Seminar der Universität,  
Juni 1931.

(Eingegangen 6. Juli 1931)

**Betrachtungen über das Wentzel-Brillouin'sche  
Näherungsverfahren in der Wellenmechanik,  
insbesondere beim Wasserstoffmolekülion**

**Von Margarete Willstätter**

(Mit 4 Figuren)

Das Ziel dieser Untersuchung war zunächst, mit Hilfe des Wentzel-Brillouin'schen Näherungsverfahrens Kernabstände und Energieniveaus des Wasserstoffmolekülions zu berechnen. Dabei zeigten sich aber methodische Schwierigkeiten, so daß sich diese Arbeit mehr mit der allgemeinen Frage nach der Anwendbarkeit der Methode, als mit den besonderen Werten beim  $H_2^+$  befassen wird.

**I. Historisches**

Das Wasserstoffmolekülion, das (bei festen Kernen) als Einkörperproblem betrachtet werden kann, wurde schon mit den Mitteln der alten Quantentheorie behandelt von Pauli in seiner Dissertation<sup>1)</sup> und von Niessen<sup>2)</sup>; doch erhielt man sehr unwahrscheinliche Resultate. Der Kernabstand wurde nämlich mehrere Ångströmeinheiten lang, die Elektronenbahn sollte ihn auf einem Ellipsoid umlaufen; die Grundlage der Behandlung bildete die übliche Quantenbedingung, angewendet auf jeden der drei Freiheitsgrade des Systems:

$$\oint p d q = n \hbar \text{ mit ganzzahligem } n.$$

Niessen<sup>3)</sup> zeigte, daß man bei Einführung halber Quantenzahlen richtigere Ergebnisse erhielt; der Grundzustand liegt

1) W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, S. 177. 1922.

2) K. F. Niessen, Diss. Utrecht 1922.

3) K. F. Niessen, Ztschr. f. Phys. **43**, S. 694. 1927.

dann bei  $n = \frac{1}{2}$  statt 1. Erklärt wird diese Abänderung aber erst durch die Quantenmechanik.

Auch quantenmechanisch ist das Problem schon von mehreren Autoren behandelt worden. Zuerst von Burrau<sup>1)</sup>, der den Grundzustand numerisch berechnet hat. Dann berechneten Guillemin und Zener<sup>2)</sup> den Grundzustand näherungsweise mit Hilfe eines Variationsproblems. Beide Methoden sind von Teller<sup>3)</sup> für angeregte Zustände verallgemeinert worden. Wilson<sup>4)</sup> griff die Burrausche Methode wegen angeblich mangelnder Konvergenz an und verwandte ein anderes Lösungsverfahren. Doch konnte Teller<sup>3)</sup> zeigen, daß die Burrauschen Rechnungen richtig sind, dagegen die Wilsonsche Methode eine Bedingung zu viel zwischen den Parametern einführte und deshalb eine notwendige wellenmechanische Randbedingung unberücksichtigt lassen mußte. Vorher hatte Chao<sup>5)</sup> das Problem mit Hilfe der Approximationsmethode von Wentzel behandelt, wobei er sie mit einer Wilsonschen Beziehung zwischen den Parametern kombinierte. Einen ganz anderen Weg haben Morse und Stueckelberg<sup>6)</sup> eingeschlagen: Sie benützen nämlich ein Störungsverfahren, in dem sie einerseits von einem Wasserstoffatom mit entferntem Proton, andererseits von einem Heliumion ausgehen; gerade im wichtigsten Gebiet, für mittlere Kernabstände, erhalten sie nur interpolierte Werte. Lennard-Jones<sup>7)</sup> zeigte, daß eine kleine Änderung in der Störungsrechnung im Ergebnis schon einen wesentlichen Unterschied macht. Die direkten Methoden sind also vorzuziehen.

## II. Einführung des Wentzelschen Verfahrens

Die Wellengleichung lautet:

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E' - V) \psi = 0. \quad E' = E - \frac{e^2}{r_{AB}},$$

1) O. Burrau, K. Danske Vid. Selskab 7. Nr. 14. 1927.

2) V. Guillemin u. G. Zener, Proc. Nat. Acad. 15. p. 314. 1928.

3) E. Teller, Ztschr. f. Phys. 61. S. 458. 1930.

4) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. 118. p. 617 u. 635. 1928.

5) G. Y. Chao, Nat. Acad. of Sci. 15. p. 558. 1929.

6) P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. 33. S. 932. 1929.

7) J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. 24. p. 668. 1929.

aber  
von  
au<sup>1</sup>),  
n be-  
nähre-  
oden  
inert  
an-  
deres  
die  
son-  
Para-  
echaa-  
orher  
ions-  
einer  
sierte.  
erg<sup>9</sup>)  
n, in  
ntem  
rade  
n sie  
eine  
chon  
oden

wo  $E$  die Gesamtenergie und  $\frac{e^2}{r_{AB}}$  die Wechselwirkung der beiden Kerne bedeutet, ferner ist:

$$V = -\frac{e^2}{r_A^2} - \frac{e^2}{r_B^2}.$$

Den Kernabstand kann man als fest annehmen, da die Kernmasse sehr groß gegen die Elektronenmasse ist. Die Aufgabe ist, Gl. (1) für beliebigen Kernabstand  $r_{AB}$  zu integrieren und die Energie  $E$  als Funktion von  $r_{AB}$  darzustellen. Die Bedingung für einen stationären Zustand ist dann, daß  $E(r_{AB}) = \text{Min.}$  ist.

Wir führen elliptische Koordination ein:

$$(1a) \quad \xi = \frac{r_A + r_B}{r_{AB}}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{r_{AB}}.$$

Die Kurven  $\xi = \text{const}$  und  $\eta = \text{const}$  sind orthogonal zueinander; man erhält

$$\begin{array}{ll} \text{Ellipsoide für } \xi = \text{const} & 1 \leq \xi \leq \infty, \\ \text{Hyperboloide für } \eta = \text{const} & -1 \leq \eta \leq +1. \end{array}$$

In diesen Koordinaten lautet die Wellengleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right\} + \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ + \frac{2\pi^2 m r_{AB}^2}{\hbar^2} \left[ E' (\xi^2 - \eta^2) + \frac{4e^2 \xi}{r_{AB}} \right] \psi = 0. \end{aligned}$$

Die Gleichung ist separierbar durch den Ansatz

$$\psi = X(\xi) Y(\eta) e^{i s \varphi}.$$

$s$  ist ganzzahlig;  $\varphi$  ist eine zyklische Koordinate.

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{1}{X} \left( \frac{d}{d \xi} (\xi^2 - 1) \frac{d X}{d \xi} - \frac{s^2}{\xi^2 - 1} - \lambda \xi^2 + 2\varrho \xi \right) \\ = -\frac{1}{Y} \left( \frac{d}{d \eta} (1 - \eta^2) \frac{d Y}{d \eta} - \frac{s^2}{1 - \eta^2} + \lambda \eta^2 \right). \end{cases}$$

Dabei bedeuten die Abkürzungen

$$(2a) \quad \lambda = -\frac{2\pi m r_{AB}^2}{\hbar^2} E' = \frac{\varrho^2}{4} \frac{E'}{E_H}, \quad \varrho = \frac{4\pi^2 m r_{AB}}{\hbar^2} e^2 = \frac{r_{AB}}{r_H}.$$

Da  $E' < 0$  ist, muß stets  $\lambda > 0$  gelten.

Jede Seite der Gl. (2) muß gleich einer Konstanten sein, ich setze sie gleich  $-\mu$ .

Nach Potenzen von  $\xi$  und  $\eta$  geordnet, erhält man

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} + \left( -\lambda \xi^2 + 2\rho \xi + \mu - \frac{\theta^2}{\xi^2 - 1} \right) X = 0, \\ \frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} + \left( \lambda \eta^2 - \mu - \frac{\theta^2}{1 - \eta^2} \right) Y = 0. \end{cases}$$

Zur Abkürzung sei

$$(4) \quad \frac{1}{\xi^2 - 1} \left( -\lambda \xi^2 + 2\rho \xi + \mu - \frac{\theta^2}{\xi^2 - 1} \right) = f(\xi),$$

ebenso

$$(4a) \quad \frac{1}{1 - \eta^2} \left( \lambda \eta^2 - \mu - \frac{\theta^2}{1 - \eta^2} \right) = f(\eta).$$

So erhalten wir einander genau entsprechende Gleichungen für  $X$  und  $Y$ :

$$(5) \quad \begin{cases} X'' + \frac{2\xi}{\xi^2 - 1} X' + f X = 0, \\ Y'' - \frac{2\eta}{1 - \eta^2} Y' + f Y = 0. \end{cases}$$

Daß in  $f(\xi)$  ein Glied mit  $\xi$  steht, während das entsprechende Glied in  $f(\eta)$  fehlt, ist gewissermaßen Zufall. Das Glied  $2\rho \xi$  kommt nämlich vom Potential:

$$\frac{e^2}{r_A^2} + \frac{e^2}{r_B^2} = \left( \frac{1}{\xi + \eta} + \frac{1}{\xi - \eta} \right) \frac{2e^2}{r_{AB}};$$

wären nun die beiden Kerne ungleich, so stände in der Klammer

$$\left( \frac{z_1}{\xi + \eta} + \frac{z_2}{\xi - \eta} \right)$$

und das Glied in  $\eta$  würde nicht verschwinden.

Beide Gln. (5) haben drei singuläre Punkte:  $-1, +1, \infty$ . Davon sind  $-1$  und  $+1$  außerwesentlich, das Unendliche wesentlich singulär. Deshalb ist die Gleichung nicht mit hypergeometrischen Funktionen lösbar.

Wir verwenden nun die Wentzelsche Methode<sup>1)</sup> und gehen durch den formalen Ansatz  $X = e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \int y d\xi}$  zur Riccati'schen Gleichung über:

$$(6) \quad \frac{\hbar}{2\pi i} \left( y' + \frac{2\xi}{\xi^2 - 1} y \right) = \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 f - y^2 = f_1 - y^2,$$

1) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 38, S. 518. 1926, Brillouin in Compt. rend. Juli 1926, vgl. auch A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband.

wo  $f_1 = \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 f$  ist. Ebenso erhält man als Gleichung in  $\eta$ :

$$(6a) \quad \frac{\hbar}{2\pi i} \left( y' - \frac{2\eta}{1-\eta^2} y \right) = f_1 - y^2.$$

Man kann  $y$  als Reihe ansetzen:

$$y = y_0 + \frac{\hbar}{2\pi i} y_1 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 y_2 + \dots$$

Bedenkt man, daß der Exponent von  $X = e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \int y d\xi}$  bei jedem ganzen Umgang wieder den gleichen Wert Modulo  $2\pi i$  annehmen muß, so bekommt man als Bedingung der Eindeutigkeit:

$$(7) \quad \oint y d\xi = nh = \oint y_0 d\xi + \frac{\hbar}{2\pi i} \oint y_1 d\xi + \dots$$

In der alten Theorie hieß die Bedingung

$$\oint y_0 d\xi = nh.$$

Hier kommen also Korrektionsglieder hinzu.

Durch Koeffizientenvergleichung erhält man als Glieder:

$$(7a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{mit } \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^0 : y_0 = \sqrt{f_1}, \\ \text{„ } \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^1 : y_0' + \frac{2\xi}{\xi^2-1} y_0 = -2 y_0 y_1, \\ \qquad \qquad \qquad y_1 = -\frac{1}{2} \left( \frac{y_0'}{y_0} + \frac{2\xi}{\xi^2-1} \right) \text{ usw.} \end{array} \right.$$

Allgemein lautet die Rekursionsformel:

$$(7b) \quad y_{v-1}' + \frac{2\xi}{\xi^2-1} y_{v-1} + \sum_{a=0}^v y_a y_{v-a} = 0.$$

Nun ist zuerst die Form des Integrationsweges zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, daß nach der Einführung der elliptischen Koordinaten  $|\eta| \leq 1$  ist, während  $\xi \geq 1$  sein muß. Die alte Quantenbedingung verlangt, daß zu integrieren ist um das Gebiet, wo  $f_1 > 0$  ist.  $f_1 = 0$  ist die Grenze der klassischen Bahn.

Ich nehme für das Folgende  $s = 0$  an. Dann herrscht Rotationssymmetrie um die Verbindungsline der Kerne und  $f_1(\eta)$  hat nach Gl. (4a) die Nullstellen  $\eta_1, \eta_2 = \pm \sqrt{\frac{\mu}{\hbar}}$ .

$f(\eta)$  ist positiv zwischen  $\eta_1$  und  $+1$  (und zwischen  $\eta_2$  und  $-1$ , doch gibt das keinen neuen Wert).  $\mu$  muß kleiner als  $\lambda$  sein, damit es überhaupt im alten Sinne eine mögliche Bahn gibt. In  $\eta = \pm 1$  wird  $f(\eta)$  unendlich. Der Integrationsweg ist auf S. 882 in Fig. 2 angedeutet.

$$f(\xi) = 0 \quad \text{gibt} \quad \xi_{1,2} = \frac{\varrho}{\lambda} \pm \sqrt{\frac{\mu}{\lambda} + \frac{\varrho^2}{\lambda^2}}.$$

Da  $\xi_1 > 1$  sein muß, damit im Sinne der klassischen Quantentheorie eine Wurzel im Definitionsbereich von  $\xi$  liegt, muß  $\varrho + \sqrt{\mu \lambda + \varrho^2} > \lambda$  sein als weitere Beschränkung der Größe des Separationsparameters. Für sehr große  $\xi$  wird  $f_1 < 0$ , bei  $\xi_1$  wechselt  $f_1$  das Vorzeichen; wir können dementsprechend den Integrationsweg um  $\xi_1$  und  $1$  legen (Fig. 3). Im Punkte 1 wird  $f_1 = \infty$ .

### III. Berechnung der ersten Näherung

Wie schon Chao gezeigt hat, wird

$$\oint y_1 d\xi = \oint y_1 d\eta = -\pi i.$$

Damit erhält man nach (7) für den Grundzustand ( $n_\xi = n_\eta = 0$ ) in erster Näherung die Gleichungen

$$(8) \quad \oint \sqrt{\frac{-\lambda \xi^2 + 2\varrho \xi + \mu}{\xi^2 - 1}} d\xi = \pi,$$

$$(9) \quad \oint \sqrt{\frac{\lambda \eta^2 - \mu}{1 - \eta^2}} d\eta = \pi.$$

Dies sind elliptische Integrale. Die Lösung verläuft folgendermaßen:

Für einen beliebigen Wert von  $\eta_1^2 = \frac{\mu}{\lambda}$  berechnet man aus Gl. (9) das dazugehörige  $\lambda$ ; dieses Wertepaar von  $\mu$  und  $\lambda$  setzt man in Gl. (8) ein; nun muß man  $\varrho$  richtig wählen, damit Gl. (8) erfüllt ist. Dies erreicht man durch systematisches Probieren. So erhält man ein mögliches Wertetripel  $\lambda, \mu, \varrho$  und daher ein bestimmtes Wertepaar  $E, r_{AB}$ . Durch Einsetzen verschiedener Werte für  $\eta_1^2$  kann man eine Tabelle für  $E = f(r_{AB})$  erhalten. Um die Integrale auswerten zu können, bringen wir sie auf die Normalform. Um voll-

ständige Integrale zu erhalten, transformieren wir die Gleichung so, daß die Wurzelpunkte 1 und  $\xi_1$ , sowie  $\eta_1$  und 1, um die integriert wird, in die Punkte 0 und 1 übergehen. Zur Berechnung verwenden wie die Tabellen von Legendre.<sup>1)</sup>

A. Ich behandle zunächst die Gleichung in  $\eta$  und nehme  $\mu > 0$  an. Dann sind alle Wurzeln reell. Wir verwenden die Tatsache, daß bei einer linearen Transformation das Doppelverhältnis der Wurzeln erhalten bleibt<sup>2)</sup> und benutzen die Substitution

$$\zeta = \frac{\eta - \eta_1}{\eta - \eta_2} = \frac{1 - \eta_1}{1 - \eta_2},$$

wodurch der Modul  $k^2 = \left( \frac{1 - \eta_1}{1 + \eta_2} \right)^2$  wird und die Grenzen  $\eta_1$  und 1 in 0 und 1 übergehen.

Aufgelöst nach  $\eta$  erhält man

$$\eta = \frac{\eta_1(1 + k\zeta)}{1 - k\zeta}.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (9) ergibt sich, wenn wir der Geschlossenheit des Weges durch einen Faktor 2 Rechnung tragen:

$$\begin{aligned} \oint \sqrt{\frac{k\eta^2 - \mu}{1 - \eta^2}} d\eta &= \int_0^1 \frac{8\eta_1^2 \sqrt{k}}{1 + \eta_1} \left( \frac{1}{(1 - k\zeta)^2} - \frac{1}{1 - k\zeta} \right) \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta(1 - \zeta)(1 - k^2\zeta)}} \\ &= \int_0^{\pi/2} C \left( \frac{1}{(1 - k \sin^2 \varphi)^2} - \frac{1}{1 - k \sin^2 \varphi} \right) \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}} = C(\Pi_2 - \Pi_1), \end{aligned}$$

wobei gesetzt wurde:

$$\zeta = \sin^2 \varphi; \quad C = \frac{16\eta_1^2 \sqrt{k}}{1 + \eta_1} = 8 \sqrt{k} \frac{(1 - k)^2}{1 + k}.$$

Hier ist

$$\Pi_1 = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{1 - k \sin^2 \varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}$$

ein vollständiges Integral dritter Gattung.

$$\Pi_2 = \int_{(1 - k \sin^2 \varphi)^2}^1 \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}}$$

1) A. M. Legendre, *Traité des fonctions elliptiques*, tome 2, Paris 1826.

2) Vgl. H. Burkhardt, *Elliptische Funktionen*, 3. Auflage. Berlin und Leipzig 1920.

läßt sich durch die folgende Rekursionsformel, die im wesentlichen durch partielle Integration abgeleitet wird<sup>1)</sup>, auf vollständige Integrale erster, zweiter und dritter Gattung zurückführen, die mit den üblichen Abkürzungen  $K$ ,  $E$  und  $\Pi_1$  bezeichnet werden mögen:

$$\Pi_2 = \Pi_1 - \frac{1}{2(1-k)} K + \frac{1}{2(1-k)^2} E.$$

$\Pi_1$  fällt also heraus und man erhält

$$C(\Pi_2 - \Pi_1) = 4\sqrt{\lambda} \left[ \frac{1}{1+k} E - \frac{1-k}{1+k} K \right] = \sqrt{\lambda} \cdot H,$$

wo  $H$  nur von  $\mu/\lambda$  abhängt.

B. Bei der Gleichung in  $\xi$  muß durch die Transformation das Doppelverhältnis  $(1 \ \xi_1 \ \xi_2 - 1) = (0 \ 1 \ \infty \ \frac{1}{k_1})$  werden, also

$$k_1^2 = \frac{\xi_1 - 1}{\xi_1 - \xi_2} \cdot \frac{\xi_2 + 1}{2}.$$

$k_1^2$  ist positiv, da  $\xi_2 \geq -1$  ist. Für die linke Seite von (8) ergibt sich:

$$\oint \sqrt{\frac{-\lambda \xi^2 + 2\varrho \xi + \mu}{\xi^2 - 1}} d\xi = \int_0^1 \frac{\sqrt{2\lambda(\xi_1 - 1)(1 - \xi_2)}}{\sqrt{\xi_1 - \xi_2}} \frac{1 - \zeta}{(1 - n\zeta)^2} \cdot \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta(1 - \zeta)(1 - k_1^2\zeta)}} = 2(1 - \xi_2) \sqrt{2\lambda(\xi_1 - \xi_2)} (\Pi_1 - (1 - n)\Pi_2)$$

mit der Abkürzung

$$n = \frac{\xi_1 - 1}{\xi_1 - \xi_2},$$

$$\Pi_2 = \int_0^{n/2} \frac{1}{(1 - n \sin^2 \varphi)^2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k_1^2 \sin^2 \varphi}}$$

ist etwas allgemeiner als unter A. Unter Verwendung einer entsprechenden Rekursionsformel erhält man für Gleichung (8)

$$\oint \sqrt{\frac{-\lambda \xi^2 + 2\varrho \xi + \mu}{\xi^2 - 1}} d\xi = (1 - \xi_2) \sqrt{2\lambda(\xi_1 - \xi_2)} \left( \frac{n^2 + k_1^2 - 2k_1^2 n}{n - k_1^2} \Pi_1 - \frac{n}{n - k_1^2} E + K \right) = \sqrt{\lambda} \Xi.$$

1) H. Durège, Theorie der elliptischen Funktionen. Leipzig 1887.

Da  $\Pi_1$  ein vollständiges Integral dritter Gattung ist, kann man es durch unvollständige Integrale erster und zweiter Gattung, die wir in üblicher Weise mit  $E$  und  $F$  bezeichnen, ausdrücken, und zwar gilt für den Fall, daß  $0 < k_1^2 < n < 1$  ist,

$$\Pi_1 = \frac{\sqrt{\frac{k_1^2}{n}}}{(1 - k_1^2) \sin \beta \cos \beta} \left\{ E(k', \beta) K - F(k', \beta) [K - E] \right\}$$

mit

$$\sin^2 \beta = \frac{1 - \frac{k_1^2}{n}}{1 - k_1^2}, \quad k' = \sqrt{1 - k_1^2}.$$

Damit ist  $\Xi$  auf tabulierte Funktionen zurückgeführt. Die endgültigen Gleichungen lauten also:

$$\sqrt{\lambda} H = \pi,$$

$$\sqrt{\lambda} \Xi = \pi.$$

Bei der Durchführung der numerischen Rechnung stößt man jedoch auf eine merkwürdige Schwierigkeit.<sup>1)</sup> Zu Werten von  $\eta_1^2$  in der Nähe von 1 gehören große Werte von  $\mu$  und große Kernabstände. Bei Abnahme von  $\eta_1^2$  rücken unter Veränderung der Energie  $E$  die Kerne einander näher bis zu einem Abstand  $\varrho = 2,30$ , der den Werten  $\eta_1^2 = 0$ ,  $\mu = 0$ ,  $\lambda = \frac{n^2}{4}$  entspricht. Um eine weitere Änderung der Parameter zu erreichen, müßte man negative Werte von  $\mu$  einführen.

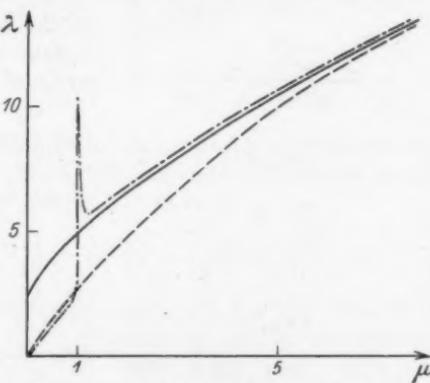


Fig. 1  
——  $\mu\lambda$ -Abhängigkeit nach dem  
unabgeänderten Wentzelschen Verfahren;  
--- nach Gl. (10); - - - nach § V mit  $a = 1$

1) Diese Schwierigkeit hängt damit zusammen, daß im Falle klassischer Rechnung bei adiabatischer Änderung des Kernabstandes ein Zustand durchlaufen wird, in dem das Elektron den beiden Kernen beliebig nahe kommt.

Bei kontinuierlicher Veränderung des Integrationsweges wird dann aber das Integral (9) komplex und führt auf einen komplexen Wert von  $\lambda$ . Erstreckt man hingegen den Integrationsweg um  $-1$  und  $+1$ , so erhält man einen Sprung in der Abhängigkeit von  $\lambda$  und  $\mu$ . Wir führen daher keine negativen Werte von  $\mu$  ein, sondern vergleichen zunächst in Fig. 1 die von uns gefundene Abhängigkeit zwischen  $\lambda$  und  $\mu$  mit der sich aus den Arbeiten von Wilson und Teller a. a. O. ergebenden:

$$(10) \quad \mu = \frac{1}{3} \lambda + \frac{2}{135} \lambda^2 + \frac{4}{3^6 \cdot 5 \cdot 7} \lambda^3 + \dots$$

Hiernach erwarten wir  $\lambda = 0$  für  $\mu = 0$ . Wir müssen also den Grund für unsere Schwierigkeiten bei Kernabständen

$\varrho < 2,3$  darin suchen, daß unser Verfahren für kleine  $\mu$  nicht genügend konvergiert.

Um zu einer brauchbaren Änderung des Verfahrens zu gelangen, untersuchen wir zunächst den Fall  $\varrho = 0$ .



Fig. 2

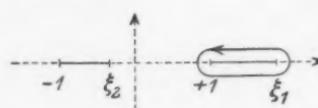


Fig. 3

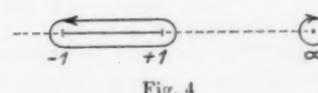


Fig. 4

Der die Punkte  $-1$  und  $+1$  umlaufende Weg läßt sich auf den Punkt  $\infty$  zusammenziehen

Wir werden versuchen, diese Gleichung unter Anwendung desselben Näherungsverfahrens wie oben zu behandeln und werden dabei für  $\mu' = 0$  auf ähnliche Schwierigkeiten stoßen

#### IV. Zusammenrücken der Kerne

A. Nach Definition von  $\lambda$  wird für verschwindenden Kernabstand  $\lambda = 0$ . Gl.(3) geht dann mit  $-\mu = \mu'$  über in

$$\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} + \left( \mu' - \frac{s^2}{1 - \eta^2} \right) Y = 0.$$

Dies bedeutet Übergang zum Rotationsbestandteil des Keplerproblems, und zwar für  $\text{He}^+$ . Die Gleichung ist die Differentialgleichung der zugeordneten Kugelfunktionen, die zusammen mit der wellenmechanischen Stetigkeitsbedingung verlangt:  $y = P_n$ , wo  $\mu' = n(n+1)$  ist.

wie vorher. Ferner werden wir an diesem Beispiel zeigen, wie diese Schwierigkeiten zu umgehen sind. Der Integrationsweg geht hier um  $-1$  und  $+1$ , die Wurzeln  $\pm \sqrt{\frac{\mu}{\lambda}}$  sind auf der imaginären Achse im Unendlichen zusammengerückt. Die Integrationen lassen sich daher auf einfache Residuenbildung zurückführen (vgl. Fig. 4). Man erhält aus den Gleichungen (7a) für  $\lambda = 0$ ,  $\mu = -\mu'$ ,  $s = 0$ , indem man nur Glieder beibehält, die für die Residuenbildung im Unendlichen wesentlich werden:

$$(11) \quad \begin{cases} y_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu'}{1 - \eta^2}} = \frac{h\sqrt{\mu'}}{2\pi i \eta} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right); & \oint y_0 d\eta = h\sqrt{\mu'}; \\ y_1 = -\frac{1}{2\eta} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right); & \oint y_1 d\eta = -\pi i; \\ y_2 = \frac{\pi i}{4h\eta\sqrt{\mu'}} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right); & \oint y_2 d\eta = -\frac{\pi^2}{2h\sqrt{\mu'}} \end{cases}$$

und aus der allgemeinen Rekursionsformel (7b) entnimmt man weiterhin, daß von nun an jede ungeradzahlige Näherung verschwindet. So ergibt sich in 5. Näherung:

$$n = \frac{1}{h} \oint y d\eta = -\frac{1}{2} + \sqrt{\mu'} \left( 1 + \frac{1}{8\mu'} - \frac{1}{2^2\mu'^2} + \dots \right).$$

Dies ist die Entwicklung von  $-\frac{1}{2} + \sqrt{\mu' + \frac{1}{4}}$  nach fallenden Potenzen von  $\mu'$  und entspricht genau der wellenmechanischen Eigenwertbedingung. Man sieht aber, daß diese Formel niemals zu dem für  $n = 0$  erwarteten Wert  $\mu' = 0$  führen kann. Wir werden deshalb einen schon von Wentzel benutzten Kunstgriff verwenden, um eine auch für kleine  $\mu$  brauchbare Entwicklung zu finden. Wentzel hat nämlich bei seiner Berechnung des Keplerproblems das Glied  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  in zwei Teile aufgespalten und nur den einen davon in seinen Ausdruck  $P$ , der unserem  $f_1$  entspricht, aufgenommen. In Analogie dazu kann man hier in die Gl. (6a) eine zunächst noch willkürliche Konstante  $a$  einführen, und zwar, um später einfache Ausdrücke zu erhalten, in folgender Weise:

$$(12) \quad \frac{h}{2\pi i} \left( y' - \frac{2\eta}{1 - \eta^2} y - \frac{a}{1 - \eta^2} \right) = P^2 - \gamma^2,$$

wobei

$$\alpha = \frac{h a}{2 \pi i} \quad \text{und} \quad P^2 = f_1 + \left( \frac{h}{2 \pi} \right)^2 \frac{a}{1 - \eta^2},$$

also in unserem vereinfachten Falle gleich  $\left( \frac{h}{2 \pi} \right)^2 \frac{a + \mu'}{1 - \eta^2}$  ist.

Führt man die gleiche formale Entwicklung nach Potenzen von  $\frac{h}{2 \pi i}$  wie oben durch, so erhält man an Stelle von (11):

$$\begin{aligned} y_0 &= P = \frac{h}{2 \pi i} \frac{\sqrt{a + \mu'}}{\eta} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right), \\ y_1 &= -\frac{1}{2 y_0} \left( y_0' - \frac{2 \eta}{1 - \eta^2} y_0 - \frac{a}{1 - \eta^2} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{a}{\sqrt{a + \mu'}} \right) \cdot \frac{1}{\eta} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right), \\ y_2 &= -\frac{\pi i (a^2 - a - \mu')}{4 h (a + \mu')^{3/2}} + \dots \left( \left( \frac{1}{\eta^2} \right) \right) \end{aligned}$$

und weiterhin wie (7a)

$$y_{v-1}' - \frac{2 \eta}{1 - \eta^2} y_{v-1} + \sum_{\beta=0}^v y_{\beta} y_{v-\beta} = 0.$$

Residuenbildung liefert:

$$n = \frac{1}{h} \oint y d\eta = -\frac{1}{2} + \sqrt{a + \mu'} \left( 1 - \frac{a}{2(a + \mu')} + \frac{1}{8} \frac{\mu' + a - a^2}{(a + \mu')^2} + \dots \right).$$

Nun verfügen wir über unsere Größe  $a$  so, daß  $\oint y_2 d\eta = 0$  wird, verlangen also  $\mu' = a(a - 1)$ . Damit verschwindet aber nach unserer Rekursionsformel auch das Residuum aller höheren  $y_v$ . Die Reihe konvergiert also nicht nur, sondern bricht sogar mit dem zweiten Gliede ab. Durch Einsetzen von  $\mu' = a(a - 1)$  erhält man die exakte Lösung:

$$a = n + 1, \quad \mu' = n(n + 1), \quad \text{also} \quad \mu' = 0 \quad \text{für} \quad n = 0.$$

#### V. Übertragung auf den allgemeinen Fall

Man wird also versuchen, auch im Falle  $\varrho \neq 0$  durch die Einführung einer entsprechenden Größe  $a$  zu richtigeren Ergebnissen zu kommen. Ein Abbrechen der Reihe ist hier zwar nicht zu erwarten, wohl aber eine Verbesserung der

Konvergenz. Hier läge es am nächsten,  $a$  als Funktion von  $\varrho$  so zu wählen, daß diejenige Näherung, die man gerade nicht mehr berechnen will, verschwindet; doch werden die Rechnungen schon bei Bestimmung von  $a$  aus der Forderung des Verschwindens der zweiten Näherung recht mühsam. Wir wählen deshalb einen einfacheren Weg und behalten für  $a$  den Wert aus dem Grenzfall  $\varrho = 0$  bei, was allerdings nur eine Verbesserung der Konvergenz im Falle kleiner Kernabstände erwarten läßt. Unter Beschränkung auf die erste Näherung ist dann wieder zu fordern:

$$(13) \quad \oint y_0 d\eta + \frac{h}{2\pi i} \oint y_1 d\eta = nh.$$

Der Integrationsweg ist dabei um zwei benachbarte reelle Wurzeln zu erstrecken. In Analogie zur obigen Überlegung ersetzen wir (6a) durch (12) und erhalten aus (13):

$$\sqrt{\lambda} \oint \sqrt{\frac{\eta^2 - \eta_1^2}{1 - \eta^2}} d\eta - \frac{a}{2} \oint \frac{d\eta}{\sqrt{\lambda(1 - \eta^2)(\eta^2 - \eta_1^2)}} = (2n + 1)\pi;$$

dabei ist

$$\eta_1^2 = \frac{\mu - a}{\lambda}.$$

Zur Abkürzung heiße

$$\oint \sqrt{\frac{\eta^2 - \eta_1^2}{1 - \eta^2}} d\eta = A(\eta_1^2) = A; \quad \frac{1}{2} \oint \frac{d\eta}{\sqrt{(1 - \eta^2)(\eta^2 - \eta_1^2)}} = B(\eta_1^2) = B.$$

Somit lautet die obige Gleichung im Grundzustand, d. h. für  $n = 0$ :

$$\sqrt{\lambda} A - \frac{aB}{\sqrt{\lambda}} = \pi;$$

oder aufgelöst nach  $\sqrt{\lambda}$ :

$$\sqrt{\lambda} = \frac{1}{2A} (\pi + \sqrt{4aA B + \pi^2}).$$

Für den anderen Parameter  $\mu$  gilt entsprechend der Einführung von  $\eta_1^2$ :

$$\mu = \lambda \eta_1^2 + a.$$

$\eta_1^2$  kann alle Werte von  $-\infty$  bis  $+1$  annehmen; dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a)  $0 < \eta_1^2 < 1$ . Dann sind alle Wurzeln reell; der Integrationsweg läuft wie in (III, A) um  $\eta_1$  und 1; für die Ausdrücke  $A$  und  $B$  ergibt sich, wie dort abgeleitet:

$$A = 4 \left[ \frac{1 + \eta_1}{2} E - \eta_1 K \right],$$

$$B = \frac{2K}{1 + \eta_1}.$$

b) Für  $-\infty < \eta_1^2 < 0$  ist wie beim Keplerproblem der Integrationsweg um  $-1$  und  $+1$  zu legen. Für  $A$  und  $B$  lassen sich durch eine ähnliche Transformation wie oben die folgenden Ausdrücke ableiten:

$$A = 4 \sqrt{1 + |\eta_1^2|} E,$$

$$B = \frac{2K}{\sqrt{1 + |\eta_1^2|}}.$$

Wie schon bemerkt, wollen wir in Analogie zum Keplerproblem wieder  $a = 1$  einführen und erhalten die folgende Tabelle:

$\eta_1^2$	$\lambda$	$\mu$
$-\infty$	0	0
-99	0,01	0,01
-2	0,41	0,18
-1	0,69	0,31
-0,05	2,28	0,886
-0,001	48	0,999

Vgl. Fig. 1, wo die Kurve  $(\lambda, \mu)$  für  $a = 1$  strichpunktiert eingetragen ist. Man sieht, daß die Kurve für  $\mu < 1$  sich gut an die von Teller nach Gl. (10) berechnete anschließt, während sie für  $\mu > 1$  sich stark der Kurve für  $a = 0$  nähert. Setzt man  $a = -1$ , so erhält man ebenfalls für  $\mu > 1$  Werte, die sehr nahe an der Kurve für  $a = 0$  liegen; dagegen entfernt sich die Kurve für  $a = 2$  stark von den vorher betrachteten. Alle Kurven, mit Ausnahme derjenigen für  $a = 0$ , haben für  $\mu = a$ , also  $\eta_1^2 = 0$  eine logarithmische Unendlichkeitsstelle.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Verallgemeinerung aus dem Keplerproblem für kleine Kernabstände ( $\mu < 1$ ) gut bewährt, während für große Kernabstände die

Kurve für  $a = 0$  gut verwendbar ist. In dem dazwischen liegenden Gebiet läßt sich durch Einführung der Konstanten  $a$  keine gute Näherung erreichen.

Wie man sieht, liefert die Wentzelsche Methode keine automatische Vorschrift. Vielmehr muß man, um genügende Konvergenz zu erzielen, eine passende Abteilung der Glieder vornehmen. Dazu sollte hier ein kleiner Beitrag geliefert werden. Andererseits ist das Verfahren so lehrreich in bezug auf das Verhältnis der Wellenmechanik zur alten Quantentheorie, daß man es trotz der entgegenstehenden mathematischen Schwierigkeiten und Vieldeutigkeiten weiter untersuchen muß.

Zum Schluße sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. A. Sommerfeld, für die Anregung und gütige Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. O. Scherzer möchte ich für seine freundliche Hilfe herzlich danken.

(Eingegangen 18. Juni 1931)

---

**Zum Paulischen Ausschließungsprinzip**  
**Von W. Heisenberg**

Nach dem Paulischen Ausschließungsprinzip besteht eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen den Termen eines Atomsystems mit  $n$  Elektronen und denen eines Systems, bei dem  $n$  Elektronen zu einer abgeschlossenen Schale fehlen. Voraussetzung für diese Ähnlichkeit ist die Existenz einer abgeschlossenen Schale und diese hat wieder zur Voraussetzung, daß bei Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung für ein Elektron eine endliche Anzahl energetisch nahe benachbarter Terme existiert, die durch einen (auch gegen die Wechselwirkungsenergie) großen Abstand von den anderen Termen des Systems getrennt sind. Die Äquivalenz des Systems von  $n$  Elektronen mit dem System von  $n$  „Löchern“ ist zunächst vollständig in bezug auf die *Anzahl* der Terme, wie schon von Pauli<sup>1)</sup> festgestellt wurde. Dagegen ist bisher nicht untersucht worden, wie weit die Äquivalenz auch hinsichtlich der *energetischen Lage* der Terme geht. Wenn  $N$  die Anzahl der Elektronen in der abgeschlossenen Schale bedeutet, so soll im folgenden gezeigt werden, daß man eine Schrödinger-Gleichung für  $n$  Elektronen auch ersetzen kann durch eine ganz ähnlich gebaute, äquivalente Schrödinger-Gleichung für  $N - n$  Löcher. Wenn die Wechselwirkung der Elektronen von der Form  $e^2/r_{im}$  war, so wird formal auch die Wechselwirkung der Löcher von der Form  $e^2/r_{im}$ . Allerdings gilt diese Äquivalenz nur so lange, als man die von den Übergangsmöglichkeiten zu angeregten Zuständen (d. h. Zuständen außerhalb der abgeschlossenen Schale) herrührenden Störungen vernachlässigen kann; die Äquivalenz besteht also nur in der sogenannten „ersten Näherung“ des Störungsverfahrens, bei dem die Wechselwirkung als Störung betrachtet wird.

1) W. Pauli, Ztschr. f. Phys. 31. S. 373. 1925.

§ 1. Die Schrödinger-Gleichung des einzelnen Elektrons sei im ungestörten System

$$(1) \quad \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta - eV - E \right) u = 0,$$

und führe zu einem System  $E_1, E_2 \dots E_N$  nahe benachbarter Terme mit den Eigenfunktionen  $u_1, u_2 \dots u_N$ . Die Störung bestehe aus einer Wechselwirkung je zweier Elektronen  $H^{lm}$

$$\left( \text{z. B. } H^{lm} = \frac{e^2}{r_{lm}} \right)$$

und etwa noch aus einer auf jedes Elektron von außen wirkenden Störung  $H^l$ . Die Wellengleichung des Gesamtsystems lautet also

$$(2) \quad \left\{ \sum_{l=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta^l - eV^l + H^l \right) + \sum_{l>m}^n H^{lm} - E \right\} \psi = 0.$$

Man kann nun die Eigenfunktion  $\psi(r_1, r_2 \dots r_n)$  entwickeln nach den Eigenfunktionen des ungestörten Systems, die sich als Produkte von Lösungen der Gl. (1) schreiben lassen. Die Koeffizienten  $S_k$  dieser Entwicklung hängen dann ab von den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen und genügen der Gleichung

$$(2a) \quad \sum_k E_{ik} S_k - W S_i = 0.$$

Hierbei faßt der Index  $k$  die Quantenzahlen sämtlicher Elektronen zusammen und die  $E_{ik}$  sind die Matrixelemente des Energieoperators in den ungestörten Eigenfunktionen. Nach dem Vorgang von Jordan, Klein und Wigner<sup>1)</sup> kann man nun statt der Quantenzahlen der Elektronen auch die Anzahl der Elektronen  $N_k$  in den stationären Zuständen als Variable einführen ( $N_k = 0, 1$ ). Man sucht also eine Schrödingerfunktion, die nur von den Anzahlen  $N_k$  abhängt. Um die zugehörige Schrödinger-Gleichung zu finden, definiert man

$$(3) \quad N_i = a_i^* a_i,$$

wobei man anschaulich die  $a_i$  als die nichtkommutativen Amplituden der dreidimensionalen Wellenfunktion inter-

1) P. Jordan u. O. Klein, Ztschr. f. Phys. 45. S. 751. 1927;  
P. Jordan u. E. Wigner, ebenda 47. S. 631. 1928.

pretieren kann. Es gelten bei Fermistatistik die Vertauschungsrelationen

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i^* a_k + a_k a_i^* = \delta_{ik}, \\ a_i a_k + a_k a_i = 0, \\ a_i^* a_k^* + a_k^* a_i^* = 0. \end{array} \right.$$

Diese Vertauschungsrelationen sind erfüllbar durch den Ansatz

$$(5) \quad a_i^* = N_i \mathcal{A}_i v_i; \quad a_i = v_i \mathcal{A}_i N_i.$$

$\mathcal{A}_i$  bedeutet einen Operator, der  $N_i$  in  $1 - N_i$  verwandelt,  $v_i$  eine Vorzeichenfunktion, die der Gleichung

$$(5a) \quad v_i = \prod_{k \leq i} (1 - 2 N_k)$$

genügt.

Um die Schrödinger-Gleichung in den Variablen  $N_i$  aufzuschreiben, ist es jetzt noch nötig, den Energieoperator von (2) bzw. (2a) in den Amplituden  $a_i$  auszudrücken. Man erhält nach Jordan und Wigner (a. a. O.):

$$(6) \quad E = \sum_{i, k} a_i^* a_k (\delta_{ik} E_i + H_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{i k r s} a_i^* a_k^* a_r a_s H_{ik, rs}.$$

Hierin haben die Matrixelemente  $H_{ik}$  und  $H_{ik, rs}$  die folgende Bedeutung:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_{ik} = \int u_i^*(l) H^i u_k(l) d\tau_l, \\ H_{ik, rs} = \int u_i^*(l) u_k^*(m) H^{lm} u_r(m) u_s(l) d\tau_l d\tau_m. \end{array} \right.$$

Die  $E_i$  sind die Energiewerte der ungestörten Zustände.

Wenn die Summen in Gl. (6) über sämtliche Zustände des ungestörten Systems erstreckt werden, so ist (6) mathematisch völlig äquivalent zu Gl. (2). Erstreckt man aber diese Summen nur über die Zustände 1, 2 ...  $N$  der zu betrachtenden Termengruppe, so repräsentiert (6) das zu dieser Termgruppe gehörige Säkularproblem. Seine Lösung liefert eine erste Näherung zur Lösung von (2). Eben dieses Säkularproblem soll nun in ein äquivalentes Säkularproblem für die Löcher transformiert werden. Der Energieoperator für das Säkularproblem der Elektronen lautet also:

$$(6a) \quad E = \sum_{i,k}^N a_i^* a_k (\delta_{ik} E_i + H_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{i k r s}^N a_i^* a_k^* a_r a_s H_{ikrs}.$$

Es ist leicht, Gl. (6a) in eine äquivalente Gleichung überzuführen, bei der als Variable nicht die Elektronen, sondern die Löcher erscheinen. Zunächst führen wir ein

$$(8) \quad N'_i = 1 - N_i,$$

wo demnach  $N'_i$  die „Anzahl der Löcher im Zustand  $i$ “ ( $N'_i = 0$  oder  $1$ ) bedeutet. In genauer Analogie zu (4) und (5) definieren wir den Operator

$$(9) \quad A'_i = A_i$$

und

$$(10) \quad v'_i = \prod_{k \neq i} (1 - 2N'_k) = (-1)^i v_i.$$

Jedoch sollen die  $a'_i$  durch die von (5) etwas abweichenden Gleichungen

$$a_i'^* = N'_i A'_i v'_i (-1)^{i+1}; \quad a'_i = v'_i A'_i N'_i (-1)^{i+1}$$

definiert werden. Es gelten dann ungeändert die Vertauschungsrelationen (4) auch für die gestrichenen Amplituden:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i'^* a_k' + a_k' a_i'^* = \delta_{ik}, \\ a_i' a_k' + a_k' a_i' = 0, \\ a_i'^* a_k'^* + a_k'^* a_i'^* = 0. \end{array} \right.$$

Aus den Gln: (8) bis (11) folgt jetzt

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i = v_i A_i N_i = v_i A_i (1 - N_i) = v_i N'_i A'_i \\ \quad = (-1)^{i+1} N'_i A'_i v'_i = a_i'^*, \end{array} \right.$$

ebenso

$$(13) \quad a_i^* = a_i'.$$

Der Energieoperator (6a) lässt sich also auch in der Form schreiben

$$(14) \quad E \doteq \sum_{i k}^N a_i' a_k'^* (\delta_{ik} E_i + H_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{i k r s}^N a_i' a_k' a_r' a_s'^* H_{ikrs}.$$

Durch Umstellung von Faktoren (die  $a_i'^*$  sollen alle nach links gebracht werden) erhält man:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \sum_i^N (H_{ii} + E_i) + \frac{1}{2} \sum_{ik}^N (H_{ik,ki} - H_{ik,ik}) \\ \quad - \sum_{ik}^N a_i'^* a_k' \cdot [\delta_{ik} E_i + H_{ki} + \frac{1}{2} \sum_r^N (H_{kr,ri} - H_{rk,ri} - H_{kr,ir} + H_{rk,ir}) \\ \quad + \frac{1}{2} \sum_{ikrs}^N a_i'^* a_k'^* a_r' a_s' H_{rs,ik}] \end{array} \right.$$

Diese Gleichung für die Amplituden der Löcher hat die gleiche Form, wie die Gl. (6a) für die Elektronen und man kann von Gl. (15) wieder rückwärts zu einer Wellengleichung in  $N-n$  Dimensionen für die Koordinaten der Löcher übergehen. Der wesentliche Unterschied zwischen (6a) und (15) besteht darin, daß der Faktor von  $a_i'^* a_k'$ , der das Störungsfeld des einzelnen Loches (ohne Wechselwirkung) angibt, verschieden ist von dem entsprechenden Faktor für die Elektronen. So ist z. B. im periodischen System das Zentralfeld der Löcher einer abgeschlossenen Schale verschieden von dem Zentralfeld der Elektronen der gleichen Schale, und diese Verschiedenheit röhrt von der Wechselwirkung der Elektronen her. Ferner sind die Indizes der Matrix  $H_{ik}$  in (15) gegenüber (4) vertauscht. Beim Übergang zur Wellengleichung muß man daher darauf achten, ob die Eigenfunktionen  $u$  und die Störungsenergie  $H^l, H^{lm}$  reell oder komplex sind. Nehmen wir einmal als Beispiel an, daß  $H_{ik} = H_{ki}$  und  $H_{ik,rs} = H_{rs,ik}$  ist. Ferner bezeichnen wir das Zentralfeld der Löcher, dessen Diskussion später folgt, mit  $eU$  und setzen die Konstante

$$(16) \quad \sum_i (E_i + H_{ii}) + \frac{1}{2} \sum_{ik} (H_{ik,ki} - H_{ik,ik}) = A .$$

Dann wird die Wellengleichung der Löcher

$$(17) \quad \left\{ \sum_{l=1}^{N-n} \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} A^l + e U^l \right) + \sum_{l>m}^{N-n} H^{lm} + A - E \right\} \psi = 0 .$$

Der Übergang von (15) nach (17) hängt allerdings von den speziellen Voraussetzungen ab, die oben gemacht wurden und wird in anderen Fällen etwas verschieden aussehen. Dagegen gilt Gl. (15) ganz allgemein.

§ 2. Die bisherigen allgemeinen Überlegungen sollen nun spezialisiert und ausführlich diskutiert werden für zwei Probleme: Die tiefsten Zustände der Atomspektren im periodischen System und die Leitfähigkeit der Metalle mit anomalem Halleffekt. Wir behandeln zuerst die Atomspektren und verfolgen die Bildung einer abgeschlossenen Schale, deren Elektronen alle die gleiche Azimutalquantenzahl  $l$  haben. Die ungestörten Zustände der Elektronen seien also durch ihre magnetische Quantenzahl  $m_l = 0, \pm 1, \dots \pm l$  und ihre Spinrichtung  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  nummeriert. Die Wirkung der übrigen Elektronen auf die betrachteten werde durch ein geeignetes Zentraalfeld  $V^l$  repräsentiert. Die Störungsenergie  $H'$  besteht dann in hinreichender Näherung nur aus der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn für jedes einzelne Elektron, ferner gilt

$$(18) \quad H^{lm} = \frac{e^2}{r_{lm}}.$$

Betrachtet man die Säkulargleichung (15) für die in der abgeschlossenen Schale fehlenden Elektronen und vergleicht sie mit der Säkulargleichung (6a) für die Elektronen selbst, so findet man folgende Unterschiede: Zunächst tritt in (15) bzw. (17) die Konstante  $A$  (Gl. 16) auf, die die Energie der abgeschlossenen Schale darstellt. Dann haben die von  $H'$  herührenden Bestandteile der Energie des einzelnen Loches das umgekehrte Vorzeichen, wie die des einzelnen Elektrons. Für die Diagonalelemente ist dies trivial; für die zur Spin-Bahnwechselwirkung gehörigen Übergangselemente  $H_{ik}^l$  kann man folgendes zeigen: Definiert man als die Eigenfunktionen  $w_i$  der Löcher das komplexkonjugierte der Elektroneneigenfunktionen  $u_i$ :  $w_i = u_i^*$ , so geht das Element  $H_{ki}^l$  über in

$$\int w_i^* H^l w_k d\tau = H_{ik}^l.$$

Die Multipletts derjenigen Atome, bei denen die Anzahl der Löcher geringer ist, als die der Elektronen, sind also *verkehrt*. Das Resultat, daß die Energie der Löcher genau den entgegengesetzten Wert der Elektronenergie hat, ist freilich ganz selbstverständlich, solange man von der Wechselwirkung der Elektronen absieht. Aus Gl. (15) folgt nun weiter, daß auch die Wechselwirkung der Löcher die Form  $e^2/r_{lm}$  hat,

und zwar mit dem gleichen Vorzeichen wie bei den Elektronen, daß aber von der Wechselwirkung noch Zusätze zum Zentralfeld des einzelnen Loches kommen, die im folgenden zu berechnen sind. Wir betrachten zunächst die Terme

$$(19) \quad \frac{1}{2} \sum_r (H_{kr,ri} + H_{rk,ir}),$$

die zu  $H_{ki}$  in (15) hinzutreten.

Aus (7) folgt sofort, daß

$$(20) \quad \sum_r H_{rk,ir} = \sum_r H_{kr,ri}$$

und es genügt daher, die Summe

$$\sum_r H_{kr,ri}$$

zu betrachten. Nach (7) hat sie die Form

$$(21) \quad \sum_r H_{kr,ri} = \int \int u_k^*(1) u_i(1) \sum_r u_r^*(2) u_r(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2.$$

Die Eigenfunktionen  $u_i(1)$  lassen sich als Produkt einer Funktion  $f(r_1)$  des Radius allein mit einer Legendreschen Kugelfunktion  $P_l^{m_l}(\cos \vartheta_1)$  und einer Exponentialfunktion  $e^{im_l \varphi_1}$  der Winkel  $\vartheta_1$  und  $\varphi_1$  schreiben; als weiterer Faktor kommt die Spineigenfunktion  $v_{m_s}(\sigma_1)$  hinzu ( $\sigma_1 = \pm 1$ ). Wir wollen  $f(r_1)$  als normiert annehmen und für die Winkelfunktionen die normierten Funktionen

$$(22) \quad \begin{cases} \Pi_l^{m_l}(\vartheta_1) = \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{(l - m_l)!}{(l + m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta_1) \\ N_{m_l}(\varphi_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi_1} \end{cases}$$

einführen.

Es gilt dann

$$(23) \quad u_{m_l, m_s}(1) = f(r_1) \Pi_l^{m_l}(\vartheta_1) N_{m_l}(\varphi_1) v_{m_s}(\sigma_1).$$

In der Integration über  $d\tau$  in (7) ist die Summation über die Spinvariable mit eingeflossen und diese läßt sich sofort ausführen. Es kommen nämlich nur Übergänge  $k \leftrightarrow i$  vor, bei denen sich die Spinrichtung  $m_s$  nicht ändert und für diese gibt die Summation über  $\sigma_1$  den Faktor 1. Desgleichen gibt die Summation über  $\sigma_2$  in jedem Glied  $u_r^*(2) u_r(2)$  den

Faktor 1. Zur Berechnung von (2) muß jetzt noch die Summe

$$S = \sum_{m_l} \Pi_l^{m_l}(\vartheta_2) \Pi_l^{m_l}(\vartheta_2) \frac{1}{2\pi}$$

ausgeführt werden. Nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen<sup>1)</sup> gilt

$$(24) \quad S = [\Pi_l^0(0)]^2 \frac{1}{2\pi} = \left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{2\pi}.$$

Bei der Summation über  $r$  in (21) ist aber noch zu beachten, daß es zu jedem Wert von  $m_l$  zwei Zustände ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ) gibt. Die Integration über die Winkel  $\vartheta_2$  und  $\varphi_2$  liefert nun für  $e^2/r_{12}$  entweder  $4\pi e^2/r_1$  oder  $4\pi e^2/r_2$  je nachdem  $r_1 \geq r_2$  oder  $r_2 \geq r_1$ . Schließlich erhält man für das zu (19) gehörige Zentraffeld

$$(25) \quad \begin{cases} C(r_1) = \int \sum u_r^*(2) u_r(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 \\ = 2(2l+1) \cdot \left[ \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 f^2(r_2) \frac{e^2}{r_1} + \int_{r_1}^{\infty} r_2^2 dr_2 f^2(r_2) \frac{e^2}{r_2} \right]. \end{cases}$$

Dieses Zentraffeld ist genau das von der Ladungsdichte der abgeschlossenen Schale nach dem Coulombschen Gesetz herührende elektrostatische Feld.

Wir betrachten ferner die Terme

$$-\frac{1}{2} \sum_r (H_{kr, ir} + H_{rk, ri})$$

und es genügt wieder, die eine der beiden Summen auszurechnen:

$$(26) \quad \sum_r H_{kr, ir} = \int \int u_k^*(1) u_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} \sum_r u_r^*(2) u_r(1) d\tau_1 d\tau_2.$$

Es kommen wieder nur Übergänge vor, bei denen sich die Spinrichtung nicht ändert, und die Summation über die Spinvariablen gibt den Faktor 1. Die Eigenfunktionen zerlegen wir nach Gl. (23) und benötigen zur Ausrechnung von (26) die Summe

$$(27) \quad S_{12} = \sum_{m_l} \Pi_l^{m_l}(\vartheta_1) \Pi_l^{m_l}(\vartheta_2) \frac{1}{2\pi} e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)m_l},$$

1) Vgl. etwa A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband zu Atombau u. Spektrallinien, S. 103.

die nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen übergeht in:

$$(28) \quad S_{12} = \Pi_l^0(\chi_{12}) \Pi_l^0(0) \frac{1}{2\pi},$$

wobei  $\chi_{12}$  den Winkelabstand von 1 und 2 bedeutet:

$$\chi_{12} = \angle(r_1 r_2).$$

Das Produkt

$$S_{12} \frac{e^3}{r_{12}}$$

hängt also nur vom Relativwinkel  $\chi_{12}$  ab und lässt sich nach gewöhnlichen Kugelfunktionen in  $\cos \chi_{12}$  entwickeln. Zur Ausrechnung von (26) braucht man nur den Kooffizienten der Kugelfunktion  $\Pi_l^0$  in dieser Entwicklung, die anderen Glieder geben keinen Beitrag. Es folgt:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{12} \frac{e^3}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi} \Pi_l^0(\chi_{12}) \Pi_l^0(0) \frac{e^3}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \chi_{12}}} \\ = \frac{1}{2\pi} \Pi_l^0(\chi_{12}) \sqrt{l + \frac{1}{2}} \sum_{l'} \frac{\Pi_{l'}^0(\chi_{12})}{\sqrt{l' + \frac{1}{2}}} \left( \frac{e^3 r_1^{l'}}{r_2^{l'+1}} \text{ bzw. } \frac{e^3 r_2^{l'}}{r_1^{l'+1}} \right), \end{array} \right.$$

wobei der erste bzw. zweite Ausdruck in der Klammer gilt, je nachdem  $r_2 \geq r_1$  oder  $r_1 \geq r_2$ . Setzt man nun

$$(30) \quad S_{12} \frac{e^3}{r_{12}} = \sum a_s \Pi_s^0(\chi_{12})$$

und interessiert sich nur für den Faktor  $a_s$ , so folgt:

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_s = \int_{-1}^{+1} S_{12} \frac{e^3}{r_{12}} \Pi_s^0(\chi_{12}) d(\cos \chi_{12}) \\ = \sum_{l'} b_{l l'} \left( \frac{e^3 r_1^{l'}}{r_2^{l'+1}} \text{ bzw. } \frac{e^3 r_2^{l'}}{r_1^{l'+1}} \right). \end{array} \right.$$

Hierbei ist

$$(32) \quad b_{l l'} = \int_{-1}^{+1} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2}}{l' + \frac{1}{2}}} \Pi_l^0(\chi_{12}) \Pi_{l'}^0(\chi_{12}) \Pi_l^0(\chi_{12}) d(\cos \chi_{12}).$$

Nach einer Tabelle von Gaunt<sup>1)</sup> ergibt sich: für  $l'$  gerade,  $2l \geq l'$

1) J. A. Gaunt, Philos. Trans. of the Roy. Soc. London A. Vol. 228, S. 151. 1929; vgl. besonders S. 195.

über-

$$(33) \quad b_{l'l'} = \frac{(l')!^2 (2l - l')! \left[ \left( l + \frac{l'}{2} \right)! \right]^2 \cdot \left( l + \frac{1}{2} \right)^{\frac{l-l'}{2}}}{\pi \cdot (2l + l' + 1)! \left[ \left( \frac{l'}{2} \right)! \right]^4 \left[ \left( l - \frac{l'}{2} \right)! \right]^2};$$

für andere Werte von  $l'$  und  $l$  ist  $b_{l'l'} = 0$ . Die Kugelfunktionen  $\Pi_s^0$  in der Summe (30) ersetzt man nun wieder nach (27) und (28) durch

$$(34) \quad \frac{1}{2\pi} \Pi_s^0(\chi_{12}) = \frac{1}{\Pi_s^0(0)} \sum_m \Pi_s^m(\vartheta_1) \Pi_s^m(\vartheta_2) N_m^*(q_1) N_m(q_2).$$

Man erkennt dann, daß wegen der Orthogonalitätsrelationen die Integration über  $\vartheta_1 q_1 \vartheta_2 q_2$  Null ergibt, wenn nicht  $i = k$ ,  $s = l$ ,  $m = m_i$ . Als Wert des Integrals ergibt sich schließlich:

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_r H_{kr, ir} = \delta_{ik} \int r_1^2 d r_1 r_2^2 d r_2 f^2(r_1) f^2(r_2) \\ \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{l + \frac{1}{2}}} \sum_{l'=0}^{2l} b_{l'l'} \left( \frac{e^s r_2^{l'}}{r_1^{l'+1}} \text{ bzw. } \frac{e^s r_1^{l'}}{r_2^{l'+1}} \right). \end{array} \right.$$

Das Zentraffeld, welches von den Austauschwirkungen herröhrt, wird also

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} D(r_1) = \int_0^\infty r_2^2 d r_2 f^2(r_2) \\ \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{l + \frac{1}{2}}} \sum_{l'=0}^{2l} b_{l'l'} \left( \frac{e^s r_2^{l'}}{r_1^{l'+1}} \text{ bzw. } \frac{e^s r_1^{l'}}{r_2^{l'+1}} \right). \end{array} \right.$$

Geht man nun von der Säkulargleichung (15) zur Wellengleichung der Löcher über, so hat man noch zu beachten, daß statt  $H_{ik}$  in (6a) stets  $H_{ki}$  in (15) steht. Da in den Eigenfunktionen als komplexer Bestandteil nur der Faktor  $e^{im_i\varphi}$  steht, so genügt es, die Eigenfunktionen der Löcher gegenüber denen der Elektronen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen von  $m_i$  zu definieren, um eine zu (2) analoge Wellengleichung der Löcher zu erhalten. D. h. ein Loch hat den entgegengesetzten Drehimpuls, wie das entsprechende Elektron.

Die Wellengleichung der Löcher lautet schließlich (hierbei ist  $C(r_i) = C^i$ ,  $D(r_i) = D^i$  gesetzt):

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \sum_{l=1}^{N-n} \left( \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} A^l - H^l - C^l + D^l + eV^l \right) \right. \\ & \quad \left. + \sum_{l>n}^{N-n} \frac{e^2}{r_{lm}} + A - E \right\} \psi = 0. \end{aligned} \right.$$

Wenn man sich auf die erste Näherung beschränkt, kann man also die tiefsten Terme der Atome einer Periode des periodischen Systems auch mit der Wellengleichung (37) statt mit (2) ausrechnen.

Aus diesem Resultat kann man ganz ohne Rechnung folgende an der Erfahrung prüfbaren Konsequenzen ziehen: Der einzige Unterschied zwischen Löchern und Elektronen besteht in dem auf sie wirkenden Zentraalfeld. Man wird zweckmäßig zur besseren Konvergenz des Verfahrens dieses Zentraalfeld ganz oder teilweise in das ungestörte Problem aufnehmen. Es werden also selbst bei gleicher Kernladung die ungestörten Eigenfunktionen für Löcher und Elektronen zweckmäßig etwas verschieden gewählt. Wir können es aber so einrichten, daß die verschiedenen ungestörten Zentraalfelder durch eine einfache Ähnlichkeitstransformation auseinander hervorgehen, wie dies z. B. der Fall ist beim Thomas-Fermischen Feld, oder wenn man das Feld durch eine „effektive Kernladung“ annähert. In der durch die Wechselwirkung bedingten Aufspaltung der ungestörten Terme äußert sich dann das verschiedene Zentraalfeld nur in einem gemeinsamen konstanten Faktor. Vernachlässigt man die Spinwechselwirkungen, so muß also die Termmannigfaltigkeit eines Atoms mit  $n$  Elektronen sich von der eines Atoms mit  $N-n$  Elektronen nur durch einen konstanten Faktor und eine additive Konstante unterscheiden. Der konstante Faktor ist stets positiv und bei gleicher Kernladung nicht viel von Eins verschieden. Dagegen haben die Multiplettaufspaltungen in beiden Fällen das entgegengesetzte Vorzeichen.

Als Beispiel<sup>1)</sup> vergleichen wir die tiefsten Terme von Ti, welches zwei Elektronen in 3d-Bahnen enthält, mit denen von Ni, bei dem  $10 - 2 = 8$  Elektronen in 3d-Bahnen ge-

1) Für wertvolle Hilfe bei der Diskussion des empirischen Materials bin ich Hrn. F. Hund zum größten Dank verpflichtet.

bunden sind.<sup>1)</sup> Es gibt in beiden Fällen die Terme  $^3F$ ,  $^3P$ ,  $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^1G$ , von denen wir in der folgenden Tabelle die Term-schwerpunkte eingetragen haben.

Tabelle 1

	Ti	Ni
$^3F$	223	972
$^3P$	8547	15696
$^1S$	15167	—
$^1D$	7255	13521
$^1G$	12118	22102

Der Ni-Term  $^1S$ , der zur Konfiguration  $(3d)^8(4s)^2$  gehört, ist nicht bekannt. In der nächsten Tabelle sind die Differenzen der Terme gegen den tiefsten eingetragen, ferner enthält die letzte Spalte den Quotienten der betreffenden Termdifferenz bei Ni und bei Ti.

Tabelle 2

	Ti	Ni	Ni/Ti
$^3F$	0	0	—
$^3P$	8324	14724	1,769
$^1S$	14944	—	—
$^1D$	7032	12549	1,785
$^1G$	11895	21130	1,776

Man sieht, daß der Quotient der Theorie entsprechend sehr genau konstant ist, wohl genauer, als man nach den Gültigkeitsgrenzen der Rechnung erwarten würde. Immerhin wird man den fehlenden Term  $(3d)^8(4s)^2\ ^1S$  bei Ni nach der obigen Tabelle mit einiger Genauigkeit extrapoliieren können. Die Rechnung ergibt

$$\text{Ni } (3d)^8(4s)^2\ ^1S : 27500 \pm 150.$$

In der gleichen Weise sollen noch die tiefsten Terme von O<sup>++</sup> (zwei 2p-Elektronen) verglichen werden mit denen von O (hier fehlen zwei 2p-Elektronen zur abgeschlossenen Schale): Die Tabelle gibt die in Betracht kommenden Terme<sup>2)</sup>:

1) Die Angaben sind entnommen aus H. N. Russel, Astrophys. Journal. **66**. S. 335. 1927 und aus einer brieflichen Mitteilung aus dem Institut von Hrn. H. N. Russel an Hrn. F. Hund.

2) Die Termwerte sind entnommen aus: A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London A. **117**. S. 317. 1928 und O. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398. 1930.

Tabelle 3

	$O^{++}$	$O$
$^3P_0$	444661	109605
$^3P_1$	444545	109672
$^3P_2$	444352	109831
$^1D$	424385	93962
$^1S$	401472	76037

In Analogie zu Tab. 2 bilden wir die Differenzen gegen den Schwerpunkt des tiefsten Terms und berechnen den Quotienten:

Tabelle 4

	$O^{++}$	$O$	$O^{++}/O$
$^3P$	0	0	—
$^1D$	20066	15791	1,2708
$^1S$	42979	33716	1,2747

Auch hier sind die Quotienten auffallend genau konstant.

Bevor wir zu einem anderen Beispiel für die Wellengleichung der Löcher übergehen, sollen einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Wenn  $X(xyz\sigma)$  ein auf ein einzelnes Elektron bezüglicher Operator ist, also etwa den Strom, die Stromdichte, das Moment des Elektrons bezeichnet, so entspricht diesem Operator im Jordan-Wignerschen Schema der Operator:

$$(38) \quad \sum_{ik} a_i^* a_k X_{ik},$$

wobei

$$(39) \quad X_{ik} = \int u_i^* X u_k d\tau.$$

Geht man zu den gestrichenen Amplituden über, so folgt

$$(40) \quad \sum_{ik} a_i^* a_k X_{ik} = \sum_{ik} (\delta_{ik} - a_k'^* a_i') X_{ik} = \sum_i X_{ii} - \sum_{ik} a_i'^* a_k' X_{ki}.$$

Ein vollständiges Analogon zu Gl.(38) und (39) erhält man aus Gl.(40) nur dann, wenn sich  $X_{ki}$  in der Form darstellen lässt:

$$(41) \quad X_{ki} = \int w_i^* X w_k d\tau = X'_{ik},$$

wobei die  $w_i$  die Eigenfunktionen der Löcher bedeuten. In den bisherigen Rechnungen haben wir  $w_i = u_i^*$  gesetzt (vgl. S. 893), und dann lässt sich in der Tat für eine reelle Koordinatenfunktion  $X$  Gl.(41) aus (39) herleiten. Ist  $X$  ein andersartiger

Operator, so muß man den Übergang von (39) zu (41) neu diskutieren. Ein allgemeines Resultat läßt sich nur für die Diagonalelemente  $X_{ii}$  aussprechen: Stromdichte, Moment, Ladungsdichte usw. haben für ein Loch stets das umgekehrte Vorzeichen, wie für das entsprechende Elektron.

§ 3. Als zweites Beispiel für die Verwendung der „Wellengleichung der Löcher“ sei die Peierlsche Deutung<sup>1)</sup> des anomalen Halleffektes besprochen. Dieses Problem ist deswegen besonders einfach, weil die Wechselwirkung der Elektronen hier vernachlässigt werden kann: Das ungestörte System besteht aus Elektronen, die in dem dreifach-periodischen Kraftfeld des Kristallgitters (Potential  $eV_0$ ) laufen. Als Störungen sind ein äußeres elektrisches Feld und ein äußeres Magnetfeld zu betrachten, ferner die durch die Temperaturbewegung hervorgerufenen Abweichungen von der Gitterperiodizität ( $eV_1$ ). Einschließlich aller Störungen wird die Wellengleichung des einzelnen Elektrons demnach:

$$(42) \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta - e(V_0 + V_1) - eF_x x - \frac{\hbar e}{4\pi i \mu c} H_z \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{e^2}{8\mu c^3} H_z^2 (x^2 + y^2) + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0.$$

Hierbei ist das elektrische Feld ( $F_x$ ) in der  $x$ -Richtung angenommen, so daß es die Elektronen in der positiven  $x$ -Richtung beschleunigt, das Magnetfeld ( $H_z$ ) hat die Richtung der Z-Achse. Damit die von  $F_x$  und  $H_z$  herrührenden Glieder als kleine Störung betrachtet werden können, ist es nötig, ein nicht zu großes Wellenpaket als Ausgangslösung zu betrachten und den Koordinatenanfangspunkt in seine Nähe zu legen. Das Glied mit  $H_z^2$  kann man dann ganz vernachlässigen. Die zu behandelnde Wellengleichung lautet also in dieser Näherung

$$(42a) \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta - e(V_0 + V_1) - eF_x x - \frac{\hbar e}{4\pi i \mu c} H_z \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \psi = 0.$$

Die Eigenfunktion des ungestörten Problems hat nach Bloch<sup>2)</sup> die Form

1) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. 53, S. 255. 1929.

2) F. Bloch, Ztschr. f. Phys. 52, S. 555. 1928.

$$(43) \quad \psi_{klm} = e^{2\pi i \left( \frac{kx}{K} + \frac{ly}{L} + \frac{mz}{M} \right)} u_{klm}(x y z),$$

wobei  $K, L, M$  die Kanten des Elementarquaders sind, der die periodische Randbedingung festlegt,  $u_{klm}(x y z)$  eine Funktion von Gitterperiodizität bedeutet und die  $k, l, m$  die Translationsquantenzahlen darstellen. Die Energiewerte des ungestörten Problems ordnen sich bei hinreichend tiefen Potentialmulden  $V_0$  in einzelne Gruppen nahe benachbarter Terme, deren Niveaus durch die Formel

$$(44) \quad E_{klm} = \text{const} - 2\beta \left( \cos \frac{2\pi k a}{K} + \cos \frac{2\pi l a}{L} + \cos \frac{2\pi m a}{M} \right)$$

dargestellt werden ( $a$  bedeutet die Gitterkonstante). Eine solche Gruppe kann mit Elektronen aufgefüllt werden und bildet dann eine abgeschlossene Schale. Wir gehen nun von der Wellengleichung (42a) zur entsprechenden Säkulargleichung vom Typus der Gl. (6a) über und von dort zur Säkulargleichung (15) der Löcher. Die Übergangselemente  $H_{ik}$  in (6a) sind jetzt in der Form  $H_{klm; k'l'm'}$  zu schreiben. Um nun von der Säkulargleichung (15) wieder zur Wellengleichung der Löcher überzugehen, müssen wir die Eigenfunktion des einzelnen Loches definieren.

Nach Bloch (a. a. O.) läßt sich die Eigenfunktion (43) des einzelnen Elektrons auch näherungsweise in der Form schreiben:

$$(45) \quad \psi_{klm} = \sum_{g_1 g_2 g_3} e^{2\pi i \left( \frac{g_1 k}{G_1} + \frac{g_2 l}{G_2} + \frac{g_3 m}{G_3} \right)} v_{g_1 g_2 g_3}(x y z),$$

wobei  $v_{g_1 g_2 g_3}$  die Schrödingerfunktion des Atoms mit der Nummer  $g_1, g_2, g_3$  bedeutet,  $G_1, G_2, G_3$  die Anzahlen der Atome in den Kanten  $K, L, M$  sind.

Wir setzen nun für die Eigenfunktion des einzelnen Loches

$$(46) \quad \psi'_{klm} = \sum_{g_1 g_2 g_3} e^{-2\pi i \left[ g_1 \left( \frac{k}{G_1} + \frac{1}{2} \right) + g_2 \left( \frac{l}{G_2} + \frac{1}{2} \right) + g_3 \left( \frac{m}{G_3} + \frac{1}{2} \right) \right]} v^*_{g_1 g_2 g_3}.$$

Für einen Operator  $X$ , der eine reine Koordinatenfunktion ist, gilt dann wieder — allerdings hier nur in erster Näherung:

$$X_{k'l'm'; klm} = X'_{klm; k'l'm'},$$

wie in Gl. (4); diese Beziehung bleibt solange richtig, als man bei der Integration  $\int \psi'^*_{k'l'm'} X \psi_{klm} d\tau$  nur die Glieder der

Form  $\int v_{g_1 g_2 g_3}^* v_{g_1 g_2 g_3} X d\tau$  berücksichtigt und die Übergangselemente  $\int v_{g_1 g_2 g_3}^* v_{h_1 h_2 h_3} X d\tau$  vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist bei den hier vorkommenden Koordinatenfunktionen sicher gestattet. Wir erhalten also:

$$(47) \quad [eV_1 + eF_x x]_{k' l' m'}; klm = [eV_1 + eF_x x]_{klm}; k' l' m'.$$

Eine gesonderte Behandlung erfordert jedoch die ungestörte Energie  $(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\Delta - eV_0)$ , sowie das  $H_z$  proportionale Glied. Aus Gl. (44) und (46) kann man sofort schließen, daß

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\Delta - eV_0 \right)'_{klm; klm} \\ = \text{const} - \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\Delta - eV_0 \right)_{klm; klm}. \end{array} \right.$$

Denn das Glied  $\cos \frac{2\pi ka}{K}$  wechselt das Vorzeichen, wenn man  $k$  durch  $k + \frac{g_1}{2}$  ersetzt. Es bleiben schließlich die Matrixelemente des Operators  $x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$  zu diskutieren. Bei der Integration über das Volumen fallen die Glieder der Form

$$\int v_{g_1 g_2 g_3} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) v_{g_1 g_2 g_3} d\tau$$

weg, wenn, wie hier angenommen wird, die Atome ursprünglich in  $S$ -Zuständen waren. Es kommt also auf die Übergangselemente an; bei denen eine der Zahlen  $g_1, g_2, g_3$  sich um eins ändert. Beachtet man die hierdurch bedingte Vorzeichenumkehr, so folgt

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)_{k' l' m'; klm} = \int \psi_{k' l' m'}^* \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{klm} d\tau \\ \approx - \int \psi_{k' l' m'}^* \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{klm}^* d\tau \\ = \int \psi_{klm}^* \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{k' l' m'} d\tau \\ = \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)'_{klm; k' l' m'}. \end{array} \right.$$

Die Wellengleichung der Löcher, die aus (15) hervorgeht, lautet also schließlich nach (47), (48), (49):

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta - eV_0 + eV_1 + eF_x \cdot x + \frac{\hbar e}{4\pi i \mu c} H_z \right. \\ \left. \cdot \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \text{const} \right\} \psi = 0. \end{array} \right.$$

Auch diese Gleichung gilt nur für Wellenpakete von Löchern, die sich in der Nähe des Koordinatenursprungs bewegen. Vergleicht man (50) mit der Wellengleichung (42a), so erkennt man, daß sich die Löcher genau wie Elektronen *positiver* Ladung unter Einfluß der störenden äußeren Felder bewegen. Andererseits tragen die Löcher auch zum Strom und zur Ladungsdichte genau so bei, wie Elektronen *positiver* Ladung. Die Elektrizitätsleitung in Metallen mit einer geringen Anzahl von Löchern kann also in jeder Beziehung beschrieben werden wie die Leitung in Metallen mit einer geringen Anzahl von *positiven* Leitungselektronen. Daraus folgt unmittelbar der anomale Halleffekt für solche Metalle.

#### Zusammenfassung

Atomare Systeme, bei denen  $n$  Elektronen zu einer abgeschlossenen Schale fehlen, lassen sich näherungsweise behandeln, indem man eine Schrödingergleichung in den Koordinaten der  $n$  „Löcher“ löst. Als Beispiele für die Methode werden die tiefsten Terme der Atomspektren sowie der anomale Halleffekt besprochen.

(Eingegangen 19. Juni 1931)

0.

die  
cht  
laß  
ter  
eits  
hre  
tri-  
von  
wie  
iven  
nale

ab-  
be-  
Ko-  
node  
nale